

Modellierung und Charakterisierung starrer knäueelförmiger Makromoleküle: Polynorbornene

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Stefan Krügel

aus Rotenburg/Fulda

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation am 20. Juli 1998 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1998

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG.....	1
2 GRUNDLAGEN	8
2.1 Kettenkonformation und Flexibilität.....	8
2.2 Atomistische Simulationsverfahren.....	11
2.2.1 Quantenmechanische Verfahren	12
2.2.1.1 Ab initio-Verfahren	12
2.2.1.2 Dichte-Funktional-Verfahren.....	14
2.2.1.3 Identifikation von Minimumstrukturen	15
2.3 Kraftfeld-Methoden	15
2.3.1 Ensembles	15
2.3.2 Ergoden-Hypothese.....	16
2.4 Molekularmechanik-Simulationen	16
2.4.1 Methoden zur Lokalisierung von Potentialminima.....	17
2.4.1.1 Minimierungsalgorithmen	17
2.4.1.2 Simulated Annealing	18
2.5 Molekulardynamik-Simulationen.....	19
2.5.1 Verwendete Kraftfelder.....	20
2.5.2 Molekulardynamik-Simulationen bei konstanter Temperatur	23
2.5.3 Modellierung des kondensierten Zustands.....	24
2.5.4 Behandlung der atomaren Partialladungen	25
2.5.4.1 Partielle Kompensation der Orbitalelektronegativität	25
2.5.4.2 Charge-Equilibration-Schema	26
2.6 Auswahl der Modellsysteme	26
2.7 Charakterisierung des Packungsverhaltens	27
2.8 Experimentelle Untersuchungsmethoden	27
2.8.1 Röntgen-Weitwinkel-Streuung (WAXS).....	27
2.8.2 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS)	28
2.8.3 Differentialkalorimetrie (DSC)	28
2.8.4 Thermisch-Mechanische Analyse (TMA).....	28
2.8.5 Kontaktwinkelmessungen	28

3 KETTENKONFORMATION STARRER KNÄUEL.....	29
3.1 Simulationen zur Kettenkonformation	29
3.1.1 Rotationspotentiale	29
3.1.2 Eindimensionale Rotationspotentiale.....	30
3.1.2.1 Eindimensionales Rotationspotential für Butan	31
3.1.2.2 Eindimensionales Rotationspotential für Biphenyl	33
3.1.2.3 Eindimensionales Rotationspotential dimeres Norbornan.....	34
3.1.3 Zweidimensionale Rotationspotentiale	38
3.1.3.1 2D-Rotationspotential Pentan.....	39
3.1.3.2 2D-Rotationspotential Paraphenylen	40
3.1.3.3 2D-Rotationspotential Norbornan	42
3.2 Computersimulationen zur Konformation der Einzelkette im Vakuum	45
3.2.1 Molekulardynamik-Simulationen im Vakuum	45
3.2.2 Monte Carlo-Simulationen zur Kettenkonformation	49
3.3 Molekulardynamik-Simulationen im kondensierten Zustand	51
3.4 Experimentelle Untersuchungen zur Kettenkonformation	54
3.4.1 Kettenkonformation aus Lichtstreu-Experimenten	54
3.4.2 Kettenkonformation aus viskosimetrischen Untersuchungen	55
3.5 Zusammenfassung Kapitel 3	58
4 LOKALE KETTENDYNAMIK STARRER KNÄUEL	59
4.1 Lokale Kettendynamik starrer Knäuel im Vakuum.....	59
4.1.1 Kettengestalt und Fluktuationen (12er-Kette).....	61
4.1.1.1 Polyvinylchlorid (PVC)	61
4.1.1.2 Polyparaphenylen (PPP)	63
4.1.1.3 Polynorbornen (PN).....	65
4.2 Kettendynamik starrer Knäuel im kondensierten Zustand	68
4.2.1 Lokale Kettendynamik der 12er-Kette im kondensierten Zustand	68
4.2.2 Auswertung der Torsionswinkel-Fluktuationen.....	70
4.2.3 Molekulardynamik-Simulationen zur Glasumwandlung	74
4.2.4 Experimentelle Bestimmung der Glasumwandlung	76
4.3 Glasumwandlung starrer Knäuel	77
4.3.1 Mechanismus der Glasumwandlung bei flexiblen Polymeren.....	78
4.3.2 Mechanismus der Glasumwandlung bei starren Knäueln	80
4.4 Makroskopische Beweglichkeit.....	82
4.5 Zusammenfassung Kapitel 4	85

5 DER KONDENSIERTE ZUSTAND STARRER KNÄUEL.....	86
5.1 Statische Eigenschaften im kondensierten Zustand.....	86
5.1.1 Strukturelle Eigenschaften im kondensierten Zustand.....	87
5.1.1.1 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS).....	87
5.1.1.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	90
5.2 Thermodynamische Eigenschaften im kondensierten Zustand	91
5.2.1 Löslichkeitsparameter	92
5.2.1.1 Oberflächenspannung	95
5.3 Mechanische Eigenschaften.....	98
5.3.1 Computersimulationen	98
5.3.2 Experimentelle Untersuchung der mechanischen Eigenschaften.....	101
5.4 Permeationseigenschaften.....	103
5.4.1 Molekulardynamik-Simulationen zum Permeationsverhalten	103
5.5 Zusammenfassung Kapitel 5	106
6 MODIFIKATION STARRER KNÄUEL DURCH KATALYSATORWAHL ..	108
6.1 Polymerisation von Olefinen mit Metallocenen.....	109
6.2 Modifikation des Kraftfeldes.....	110
6.3 Computersimulationen zur Polymerisation von Poly-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Polynorbornen).....	114
6.3.1 Mechanismus der Polymerisation von Polynorbornen.....	114
6.3.2 Polymerisation mit Pd(II)-Komplexen.....	115
6.3.3 Polymerisation mit Cr(III)-Komplexen.....	116
6.3.4 Sterischer Anspruch des Katalysators	116
6.4 Molekularmechanik-Simulationen zur Polymerisation von Polynorbornen	117
6.4.1 Allgemeines zu den Molekularmechanik-Simulationen	118
6.4.2 Polymerisation mit Pd(II)tetrakisacetonitril-bis-tetrafluoroborat	120
6.4.3 Polymerisation mit Cylopentadienyl-methyl-Cr(III)	122
6.4.4 Polymerisation mit Cp*-methyl-Cr(III)	124
6.5 Experimentelle Charakterisierung der Polynorbornene	125
6.6 Zusammenfassung Kapitel 6	126

7 MODIFIKATION DER ROTATIONSBEHINDERUNG STARRER KNÄUEL.....	128
7.1 Modifikation durch Einführung lateraler Substituenten.....	129
7.1.1 Polynorbornencarbonsäuremethylester (PN _{me}).....	130
7.1.1.1 1D-Rotationspotential.....	130
7.1.1.2 2D-Rotationspotential trimerer Norbornen-2-carbonsäuremethylester ...	132
7.1.1.3 Lokale Kettendynamik Polynorbornencarbonsäuremethylester (12mer)	133
7.1.1.4 Monte Carlo-Simulation Polynorbornencarbonsäuremethylester.....	136
7.1.1.5 Experimentelle Charakterisierung	136
7.1.2 Polynorbornenimid (PN _{im}).....	138
7.1.2.1 1D-Rotationspotential.....	138
7.1.2.2 2D-Rotationspotential des trimeren Norbornen-imids	140
7.1.2.3 Lokale Kettendynamik 12er-Kette Polynorbornenimid.....	142
7.1.2.4 Molekulardynamik-Simulation Polynorbornenimid 50er-Kette.....	143
7.1.2.5 Experimentelle Charakterisierung	146
7.2 Modifikation des Polymerbackbones durch Heteroatome	149
7.2.1 Polynorbornenamide (PN _{am}).....	149
7.2.1.1 1D-Rotationspotential.....	150
7.2.1.2 2D-Rotationspotential Polynorbornenamid(PN _{am})	152
7.2.1.3 Lokale Kettendynamik 12er.....	153
7.2.1.4 Molekulardynamik-Simulation von Polynorbornenamid (PN _{am}).....	155
7.2.1.5 Experimentelle Charakterisierung	157
7.2.2 Polynorbornenoxide (PN _{ox})	159
7.2.2.1 1D-Rotationspotential Polynorbornenoxid.....	160
7.2.2.2 2D-Rotationspotential Polynorbornenoxid	161
7.2.2.3 Lokale Kettendynamik 12er.....	162
7.2.2.4 Molekulardynamik-Simulationen an Polynorbornenoxid (PN _{ox}).....	163
7.2.2.5 Experimentelle Charakterisierung	164
7.3 Zusammenfassung Kapitel 7	165
 8 ZUSAMMENFASSUNG.....	 167
 ANHANG.....	 172

1 Einleitung

Physikalische Eigenschaften polymerer Materialien hängen sowohl von ihrer makroskopischen als auch von ihrer mikroskopischen Struktur ab [1,2]. Konformation und Beweglichkeit der Polymerketten kontrollieren die thermodynamischen, strukturellen, rheologischen und mechanischen Eigenschaften im kondensierten Zustand. Synthetische Polymere lassen sich aufgrund ihrer Flexibilität und ihrer Gestalt entweder den flexiblen Knäueln oder den starren stäbchenförmigen Polymeren zuordnen.

Flexible Polymerketten liegen in ihrer thermodynamisch günstigsten Form als statistische Knäuel vor. Dimension und Gestalt der Polymerkette hängen im wesentlichen von den Bindungswinkeln und den Rotationspotentialen zwischen benachbarten Kettensegmenten ab. Typischerweise zeichnen sich flexible Polymere, wie z.B. Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS) (Abb. 1.1) durch das Auftreten von Entanglements und durch viskoelastische Eigenschaften aus.

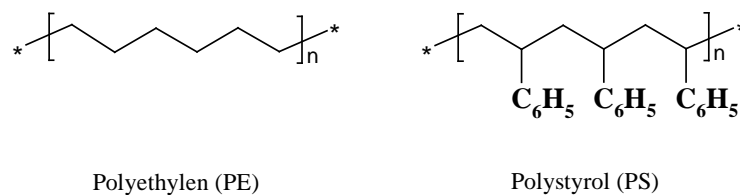


Abb. 1.1: Beispiele für flexible Polymere

Flexible Polymere sind entweder amorph oder teilkristallin, wobei sie im teilkristallinen Zustand Lamellenkristalle ausbilden. Externe mechanische Belastungen führen zu Konformationsänderungen, die sich auf mikroskopischer Ebene durch die Veränderung von Torsionswinkeln äußert. Eine Polymer-Einzelkette sollte entropieelastische Eigenschaften besitzen. Flexible Polymerketten zeigen aufgrund ihrer Knäuelgestalt

eine gute Löslichkeit. Die hohe Flexibilität der Polymerketten führt in der Regel zu niedrigen Glastemperaturen, die eine Verarbeitung dieser Materialien aus der Schmelze ermöglichen. Amorphe Polymere besitzen aufgrund der hohen Beweglichkeit und des im amorphen Festkörper eingeschlossenen freien Volumens nur eine bedingte Verwendbarkeit als Barrierematerial für Verpackungs- oder Isolationszwecke. Dieses freie Volumen kann für die Diffusion kleinerer Moleküle, wie z.B. Sauerstoff oder Wasserdampf, ausreichend sein.

Starre stäbchenförmige Polymere wie z.B. das Polyparaphenylterephthalamid (PPTA, Kevlar) oder Polyparaphenylene (PPP) (Abb. 1.2) zeichnen sich durch einen flüssigkristallinen Charakter aus.

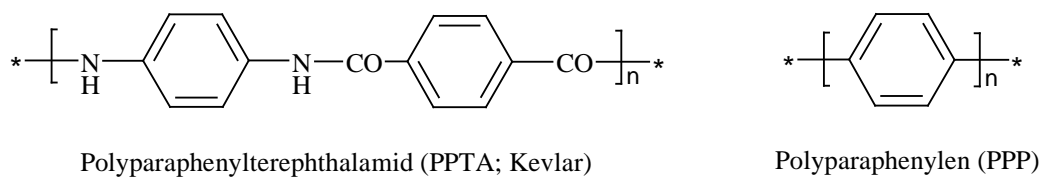


Abb. 1.2: Beispiele für starre Stäbchen

Als charakteristisches Merkmal tritt neben der Orientierungsordnung noch die Krümmungselastizität auf. Flüssigkristalle werden als lyotrop bezeichnet, wenn der flüssigkristalline Charakter der Polymere in Lösung in Erscheinung tritt und nach der Entfernung des Lösemittels erhalten bleibt. Bei thermotropen Flüssigkristallen wird die Ausbildung der flüssigkristallinen Eigenschaften thermisch induziert [3]. Die starre stäbchenförmige Gestalt dieser Polymerketten führt zusammen mit intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, zu einer schlechten Löslichkeit. Durch die hohen Schmelztemperaturen starrer stäbchenförmiger Polymere wird eine thermoplastische Verarbeitung in der Regel unmöglich. In den meisten Fällen erfolgt bereits vor dem Erreichen der Verarbeitungstemperatur die chemische Zersetzung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Konzept der starren Knäuel, einer neuen Polymerklasse, deren Eigenschaften zwischen denen der flexiblen knäuelförmigen Polymere und denen der starren Stäbchen liegen sollten.

Dieses Konzept basiert auf den folgenden Grundgedanken:

Um zu einer starren knäuelförmigen Polymerkette zu gelangen, sollten die Bindungswinkel zwischen den Kettensegmenten ungleich 180° betragen. Dies ist eine Voraussetzung für die knäuelförmige Gestalt des Polymers. Im Rotationspotential sollten die Potentialminima so angeordnet sein, daß eine lange Polymerkette die Gestalt eines statistischen Knäuels besitzt. Weiterhin sollten die Potentialbarrieren so hoch sein, daß der Übergang von einem Potentialminimum in ein anderes Gebiet niedriger Energie nur sehr selten oder gar nicht auftreten kann. In Abbildung 1.3 sind die Anforderungen an das Rotationspotential eines starren Knäuels schematisch dargestellt.

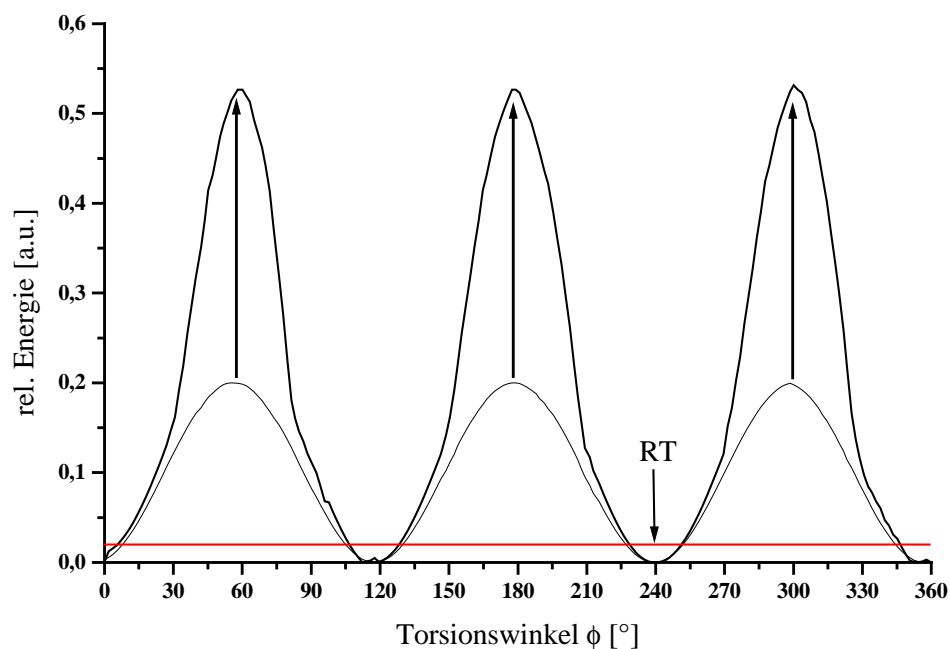


Abb. 1.3: Anforderungen an das Rotationspotential starrer Knäuel

Um eine Äquipartition der Potentialminima zu vermeiden, sollten sich die einzelnen Minima energetisch deutlich voneinander unterscheiden.

Starre knäueelförmige Makromoleküle sollten aufgrund dieser Kriterien bezüglich des Rotationspotentials eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften besitzen:

- Die Kettenkonformation der starren Knäuel sollte bereits während der Polymerisation festgelegt sein. Aufgrund der hohen Rotationsbarrieren sollte die Einstellung der Kettenkonformation bei der Polymerisation ein einmaliger und unveränderbarer Vorgang sein.
- Derartig konformationsbehinderte Polymerketten sollten aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit eine hohe Glas temperatur besitzen. Falls die Glasumwandlung starrer Knäuel mit Konformationsänderungen verbunden wäre, müßten diese bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten sein.
- Die Starrheit der Polymerketten sollten keinerlei Reptationsprozesse zulassen. Dies würde sich vor allem auf das Fließverhalten auswirken. Durch die Rotationsbehinderung und die stark eingeschränkte Beweglichkeit der Ketten sollten Fließprozesse erst bei stark erhöhten Temperaturen auftreten. Es ist zu erwarten, daß Diffusionsprozesse im kondensierten Zustand stark behindert sind. Kleine Moleküle wären in dem statischen, freien Volumen eingeschlossen und damit immobilisiert.
- Die Kettenkonformation der starren Knäuelmoleküle sollte unabhängig von der Art des verwendeten Lösemittels sein. Lösemittel könnten keinerlei Einfluß auf die Gestalt der Polymerkette ausüben, da die Kettenkonformation nicht geändert werden kann. Aufgrund dieser Überlegungen ist zu erwarten, daß alle Lösemittel für die starren Knäuel gleich gut sind, also kein Quellen und kein Kollabieren auftritt.

Kettenmoleküle, die der Polymerklasse der starren Knäuel zuzuordnen sind, müssen auf mikroskopischem Niveau bestimmte Anforderungen an das Rotationspotential bzw.

dessen Potentialbarrieren erfüllen. Sobald die Eigenschaften der Potentialbarrieren starrer knäuelförmiger Polymere den oben beschriebenen Kriterien genügen, sind ungewöhnliche dynamische Eigenschaften zu erwarten. Die Anzahl von Konformationsübergängen wird, auf die Lebensdauer der Kette bezogen, sehr gering sein. Der Zeitraum für das Auftreten eines Konformationsübergangs wird unter diesen Bedingungen länger sein als der experimentelle Beobachtungszeitraum. Diese Tatsache würde dem Einfrieren einer einzelnen Kette entsprechen. *De Gennes* hat für diese Situation den Begriff des „Einzelkettenglases“ geprägt [4]. Es ist zu erwarten, daß diese eingefrorene Kettenkonformation bis zum Auftreten von Konformationsübergängen erhalten bleibt, was nicht notwendigerweise mit der Glasumwandlung verknüpft sein muß. Das mechanische Verhalten der starren Knäuel sollte aufgrund der stark eingeschränkten Beweglichkeit mit dem Begriff der Energieelastizität charakterisierbar sein.

Zur Konstruktion einer rotationsbehinderten Polymerkette lassen sich prinzipiell die folgenden beiden Möglichkeiten anführen:

- Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Monomers direkt im Backbone
- Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten an ein flexibles Polymerbackbone

Als typischen Vertreter eines sterisch anspruchsvollen Monomers, das zur Realisierung einer rotationsbehinderten Polymerkette verwendet werden kann, ist das Norbornen zu nennen. Die vorliegende Arbeit wird das Konzept der starren Knäuel mit Hilfe des Polybicyclo[2.2.1]hept-2-ens bzw. Polynorbornen (PN) (Abb. 1.4) als Prototyp dieser neuen Polymerklasse vorstellen.

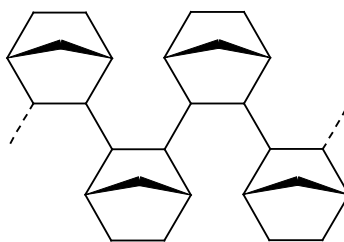


Abb. 1.4: Polynorbornen (PN)

Mittels einer Kombination aus Computersimulationen an Modellsystemen und experimentellen Untersuchungen soll das Konzept der starren Knäuel im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden. Weiterhin soll die vorliegende Arbeit zeigen, ob sich mit Hilfe von computergestützten Simulationsverfahren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für neuartige polymere Systeme aufklären und vorhersagen lassen. Die Kombination aus Computersimulationen und Experimenten ist die Voraussetzung für die Entwicklung neuer Polymer-Werkstoffe.

Die vorliegende Arbeit wird sich mit Untersuchungen zur Kettenkonformation und den besonderen Eigenschaften des Rotationspotentials der Polynorbornene beschäftigen. Der Vergleich mit bekannten flexiblen und starren stäbchenförmigen Polymeren soll es ermöglichen, die Eigenschaften der Polynorbornene zu bewerten. Die n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperflächen verschiedener Modellsysteme werden mittels Molekularmechanik- und Molekulardynamik-Simulationen untersucht. Ergebnisse aus Computersimulationen zur Kettenkonformation der Polynorbornene werden mit experimentellen Ergebnissen aus Lichtstreu-Experimenten und viskosimetrischen Untersuchungen überprüft.

Durch Molekulardynamik-Simulationen im Vakuum und im kondensierten Zustand wird der Einfluß verschiedener Umgebungen auf die Kettengestalt und die lokale Kettendynamik des Polynorbornens untersucht. Die Betrachtung von Torsionswinkel-Fluktuationen bzw. der Halbwertsbreiten der Torsionswinkel-Verteilung wird Rückschlüsse auf den Potentialverlauf der n-dimensionalen Potentialenergie-

Hyperfläche bei unterschiedlichen Temperaturen erlauben. Mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen zur Glasumwandlung des Polynorbornens wird die thermische Ausdehnung eines dreidimensionalen Modellsystem als Funktion der Temperatur modelliert. In diesem Zusammenhang werden weiterhin verschiedene Mechanismen für die Glasumwandlung diskutiert.

Im darauf folgenden Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften der Polynorbornene durch Streuexperimente charakterisiert. Mittels Computersimulationen erfolgt eine Abschätzung des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters, des Permeationsverhaltens gegenüber Sauerstoff sowie der mechanischen Eigenschaften des Polynorbornens. Die mechanischen Eigenschaften und die Oberflächeneigenschaften der Polynorbornene werden mit den Ergebnissen aus experimentellen Untersuchungen verglichen.

Durch Molekularmechanik-Simulationen wird weiterhin untersucht, ob die Konformation der Polymerkette tatsächlich bereits während der Polymerisation endgültig festgelegt wird und ob eine Beziehung zwischen der Struktur des Katalysators bzw. dessen Ligandensphäre und der resultierenden Mikrostruktur des Polymers besteht.

Am Ende dieser Arbeit steht die Untersuchung, wie sich verschiedene chemische Modifikationen der Polymerkette auf die Eigenschaften der Polynorbornene auswirkt. Dies wird unter dem Gesichtspunkt der beiden bereits erwähnten Möglichkeiten zur Modifikation der Polymerkette erfolgen. Am Beispiel von jeweils zwei modifizierten Polynorbornenen sollen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für die laterale Substitution und die Modifikation des Polymerbackbones aufgezeigt werden. Für diesen Vergleich werden sowohl Computersimulationen als auch ausgewählte experimentelle Ergebnisse verwendet.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Beschreibung der Konformation von Polymerketten vorgestellt und die Formalismen beschrieben. Weiterhin werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Simulationsverfahren erläutert.

2.1 Kettenkonformation und Flexibilität

Die makroskopischen Eigenschaften polymerer Werkstoffe werden vor allem durch die Kettenkonformation beeinflusst. Diese wird wiederum durch die Rotationsfreiheitsgrade der Polymerketten bestimmt. Mit dem Übergang von flexiblen, knäueiförmigen Ketten zu starren stäbchenförmigen Polymeren erfolgt der Übergang vom amorphen bzw. teilkristallinen Zustand zum flüssigkristallinen Zustand. Aus der abnehmenden Flexibilität der Polymerketten resultiert aus thermodynamischer Sicht eine Erhöhung der Schmelz- bzw. Glastemperaturen sowie eine Verschlechterung der Löslichkeit. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften erfolgt ein Übergang vom duktilen zum spröden Verhalten der Materialien. Die Untersuchung der mikroskopischen Kettenkonformation bzw. der Kettenflexibilität erlaubt eine Abschätzung der makroskopischen Eigenschaften neuer polymerer Materialien.

Die Konformation kleiner Moleküle ist weitgehend durch feste Bindungslängen und -winkel festgelegt. Rotationen um einzelne chemische Bindungen sind sowohl in flexiblen als auch in starren Polymerketten möglich. Rotationen um Bindungen erfolgen im allgemeinen leichter als die Deformationen von Bindungslängen oder Bindungswinkeln, was sich in den großen energetischen Unterschieden zwischen Bindungsenergien und den Potentialbarrieren dokumentiert. Die Beschreibung der Konformation einzelner Polymerketten muß aus diesem Grund durch die Untersuchung

der Beweglichkeit und damit der Rotationsfreiheitsgrade der einzelnen Bindungen in den Makromolekülen erfolgen.

Bei Polymeren resultiert aufgrund der großen Anzahl der internen Freiheitsgrade eine ebenso große Anzahl individueller Kettenkonformationen. Bei flexiblen Polymerketten kann aufgrund der weitgehend unabhängigen Abfolge der Bindungsrotationen keine definierten Kettenkonformationen mehr angegeben werden. Zur Charakterisierung der Kettenkonformation verwendet man deshalb Größen, die die Kettengestalt beschreiben, wie z.B. den Kettenendenabstand und den Gyration- bzw. Trägheitsradius. Die Beschreibung dieser gemittelten Konfigurationen erfolgt mit Hilfe der statistischen Mechanik der Kettenmoleküle von *P. J. Flory* [1].

Flory verwendet in diesem Zusammenhang eine vereinfachte Darstellung des Kettenrückgrates anstelle der exakten chemischen Struktur. Die Polymerkette wird auf ein Skelett von Atomen A_i reduziert, die durch die Bindungsvektoren \vec{l}_i miteinander verbunden sind. Zur Beschreibung der Polymerkette müssen nicht alle Atome A_i explizit berücksichtigt werden. Längere starre Bereiche einer Kette lassen sich in sinnvoller Weise durch Segmente mit einer virtuellen Bindungslänge repräsentieren, um die Darstellung der Kettenkonformation zu vereinfachen. Die hieraus resultierenden Bindungsvektoren \vec{l}_i besitzen demnach kein chemisches Äquivalent, d.h. sie stellen keine realen Bindungen dar. Diese vergrößernde Darstellung von Makromolekülen basiert auf der Verwendung modellhafter Bindungsvektoren und virtueller Atome. Die Längen dieser Vektoren \vec{l}_i und die Winkel (ϕ) zwischen ihnen, sowie die Rotationen um die Bindungsvektoren besitzen je nach dem verwendeten Modell dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden Größen der realen Polymerkette. In diesem Kontext wird die Polymerkette „renormiert“, so daß die Ketteneigenschaften mit der universellen Theorie der Kettenstatistik beschrieben werden können. Dieser Renormierungsfaktor kann hierbei schon für sich allein ein Maß für die Länge einzelner linearer Kettensegmente und somit für die Kettenflexibilität sein.

Eine zentrale Größe zur Beschreibung der Kettenkonformation eines Polymers ist der mittlere quadratische Kettenendenabstand $\langle R_E^2 \rangle$. Dieser Wert entspricht dem

statistischen Mittelwert. Alternativ zu diesem Kettenendenabstand kann der mittlere quadratische Trägheitsradius (Gyrationsradius) $\langle R_G^2 \rangle$ betrachtet werden. Bei einem hinreichend hohem Polymerisationsgrad n gilt für beide Größen die folgende Beziehung:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_E^2 \rangle \quad (2.1)$$

Bei der einfachsten Darstellung einer flexiblen Polymerkette geht man davon aus, daß alle Bindungswinkel und Torsionen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten, wobei die Bindungslängen l_i als konstant angenommen werden (*freely jointed chain, fjc*). Für den Kettenendenabstand einer solchen Kette gilt dann:

$$\langle R_E^2 \rangle_{fjc} = \sum_{i=1}^n l_i^2 = nl^2 \quad (2.2)$$

Die Konformation einer realen Kette wird dagegen im allgemeinen durch sterische und elektronische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kettensegmenten beeinflusst. Dies bedeutet für den Kettenendenabstand:

$$\langle R_E^2 \rangle_{real} = \sum_i l_i^2 + \sum_{0 < i \leq j \leq n} \langle l_i l_j \rangle \quad (2.3)$$

Das Verhältnis zwischen dem quadratischen Kettenendenabstand der realen Kette und dem Kettenendenabstand des Modells der *freely jointed chain*, $\langle R_E^2 \rangle_{real} / \langle R_E^2 \rangle_{fjc}$ wird als charakteristisches Verhältnis C_n bezeichnet. Eine wichtige Kenngröße für die Beschreibung der Kettengestalt ist der Grenzfall unendlich langer Ketten, sie wird als C_∞ bezeichnet. Die Summation läuft über alle Bindungsvektoren.

Das Modell der *Rotational Isomeric State* (RIS)-Theorie [1,5] liefert die Grundlage für die Berechnung des charakteristischen Verhältnisses C_∞ durch die folgende Beziehung:

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} \quad (2.4)$$

In Gleichung 2.4 bedeutet $\langle r^2 \rangle$ den mittleren quadratischen Kettenendenvektor, n den Polymerisationsgrad der Polymerkette und l die Segmentlänge des Monomers.

Neben diesen für die Kettengestalt von Polymeren charakteristischen Größen, wird in der Literatur auch der dimensionslose Korrelationskoeffizient ρ durch die Bildung des Verhältnisses von $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ zur Charakterisierung der Kettengestalt herangezogen [1,6].

2.2 Atomistische Simulationsverfahren

Die theoretische Beschreibung mikroskopischer Größen von Makromolekülen erfordert eine mehr oder weniger starke Abstraktion mikroskopischer Eigenschaften [7-11]. Die Behandlung molekularer Systeme mit quantenmechanischen Methoden ist aufgrund des Rechenaufwandes nur bis zu einer relativ kleinen Systemgröße möglich. Die diesem Verfahren zugrundeliegende Schrödinger-Gleichung ist nur für Systeme mit maximal drei Teilchen exakt lösbar [12]. Zur Beschreibung größerer molekularer Systeme ist die Verwendung geeigneter Näherungsverfahren erforderlich. Die Grundlage der quantenmechanischen Simulationsmethoden ist die Born-Oppenheimer-Näherung [13], die die Korrelation zwischen Atomkernen und Elektronen aufhebt. Mit Hilfe dieser Näherung wird die Schrödinger-Gleichung zu einer rein elektronischen Schrödinger-Gleichung, was die Grundlage aller Dichte-Funktional-, *ab initio* und semiempirischen Rechenverfahren bildet [14-16].

Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik kann durch den Übergang von der Schrödinger-Gleichung zur Lagrange-Gleichung vollzogen werden. Auf der letzten Näherung beruhen alle Molekulardynamik-Simulationsverfahren.

2.2.1 Quantenmechanische Verfahren

2.2.1.1 *Ab initio*-Verfahren

Die Berechnung molekularer Eigenschaften erfolgt durch die Lösung der N-Elektronen-Schrödinger-Gleichung:

$$H(N) \Psi = E(N) \Psi \quad (2.5)$$

In Gleichung 2.5 steht $H(N)$ für den Viel-Elektronen-Hamilton-Operator, Ψ für die Wellenfunktion und E für den entsprechenden Erwartungswert der Energie. Die exakte Lösung dieser Gleichung ist nur für einige wenige Systeme möglich. Um diese Gleichung für größere Systeme lösen zu können, wurde mit Hilfe der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) ein Verfahren zur näherungsweisen Lösung dieser Gleichung entwickelt. Dieses Konzept beruht auf der Näherung, daß die Bewegung jedes der N Elektronen im Molekül auf einem mittleren Potential beruht, das durch die übrigen Elektronen und die Kerne des Moleküls erzeugt wird. Für jedes Elektron kann somit ein effektiver Hamilton-Operator $H_{eff}(i)$ aufgestellt werden. Der N-Elektronen-Hamilton-Operator $H(N)$ läßt sich in dieser Näherung als Summe von N effektiven Ein-Elektronen-Hamilton-Operatoren $H_{eff}(i)$ formulieren:

$$H(N) = \sum_{i=1}^N H_{eff}(i) \quad (2.6)$$

In ähnlicher Weise kann die N-Elektronen-Schrödinger-Gleichung durch N Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichungen substituiert werden:

$$H_{eff}(i)\varphi(i) = \varepsilon(i)\varphi(i) \quad (2.7)$$

Im Rahmen der LCAO-Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) lassen sich die Molekülorbitale des zu betrachtenden Systems durch eine lineare Kombination der einzelnen Atomorbitale beschreiben:

$$\varphi(i) = \sum_{j=1}^N b_{ij} \chi_j \quad (2.8)$$

Bei den Wellenfunktionen χ_i verwendet man als Orbitalfunktionen aus rechentechnischen Gründen sog. Slater-Type Orbitals (STO). Diese Funktionen fallen radial mit einem Expansionskoeffizienten exponentiell ab. In der Praxis werden diese STO durch eine Kombination mathematisch einfacherer Gaussian-Type Orbitals (GTO) angenähert.

Zur Durchführung der *ab initio*- bzw. DFT-Rechnungen wurden für diese Arbeit die Programme Gaussian 94 [17] Revision C.2. und D implementiert auf dem System IBM RS/6000 Scalable POWERparallel SP Marburg sowie auf dem Hessischen Höchstleistungsrechner des Typs Fujitsu/SNI VPP300/6, Technische Hochschule Darmstadt und GAMESS [18], Version 4.0, auf DEC Alpha Workstations verwendet. Zur Bezeichnung der mit quantenmechanischen Verfahren berechneten Geometrien wird die Terminologie aus [19] übernommen.

Bei den Berechnungen molekularer Eigenschaften wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94 die Basissätze STO-3G [20,21], 3-21G [22], 6-31G(d) [23,24] von *Pople* sowie spezielle Basissätze, wie z.B. effektive Core-Potentiale (ECP) von *Hay* und *Wadt* [25-27] verwendet. Bei Verwendung der Software GAMESS wurden die Mini- und Midi-Basissätze von *Huzinaga* [28], sowie Split-Valence-Basissätze von *Dunning-Hay* [29], *Binning-Curtiss* [30] und *Wachters* [31,32] eingesetzt.

2.2.1.2 Dichte-Funktional-Verfahren

Die Dichte-Funktional-Theorie-Verfahren (DFT) basieren auf der Behandlung der Elektronenkorrelation über allgemeine Funktionale der Elektronendichte [33,34]. Diese Methoden haben ihren Ursprung im Hohenberg-Kohn-Theorem, daß die Existenz eines speziellen Funktionals beweist, welches sowohl den energetischen Grundzustand als auch die Elektronendichte exakt beschreibt [35,36]. Dieses Theorem liefert jedoch keine Aussagen über die genaue Form dieses Funktionals. Im Gegensatz zu den *ab initio*-Verfahren erfolgt die Beschreibung des molekularen Systems durch die physikalische Observable der Elektronendichte im Gegensatz zur Wellenfunktion. Im Sinne von *Kohn* und *Sham* wird die elektronische Energie durch die angenäherten Funktionale aktueller Dichte-Funktional-Theorie-Methoden folgenderweise aufgeteilt:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.9 bedeuten E^T die kinetische Energie, E^V die potentielle Energie der Kern-Elektron-Anziehung und der Abstoßung zwischen den Kernen, E^J die Elektron-Elektron-Abstoßung (Coulomb-Wechselwirkung der Elektronendichte) und E^{xc} der Austausch-Korrelationsterm, der die verbleibenden Korrelationswechselwirkungen berücksichtigt. Bei den verwendeten Austausch-Funktionalen unterscheidet man im wesentlichen lokale (LDA, Local Density Approximation) [37] und non-lokale bzw. gradienten-korrigierte (GDA) Funktionale [38].

Für die DFT-Rechnungen in Kapitel 6 wurde das Becke 3-Parameter-Hybrid-Funktional, B3LYP, verwendet [39]. Bei diesem Gradienten-korrigierten Funktional wurden sowohl die Werte als auch die Gradienten der Elektronenspin-Dichte berücksichtigt.

2.2.1.3 Identifikation von Minimumstrukturen

Durch die Berechnung der 2. Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten wurden die berechneten Molekülgeometrien als energetische Minima identifiziert. Dieses Vorgehen ist äquivalent mit der Berechnung der Kraftkonstanten bzw. der Schwingungsfrequenzen in der harmonischen Näherung nach Gleichung 2.10 [40]:

$$F_{ij} = \left| \frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} \right|_0 \quad (2.10)$$

Die berechnete Struktur kann einem globalen Minimum zugeordnet werden, wenn alle berechneten Schwingungsfrequenzen positive Vorzeichen besitzen. Übergangszustände, wie z.B. Sattelpunkte oder lokale Minima, besitzen mindestens eine negative Eigenfrequenz [41,42].

2.3 Kraftfeld-Methoden

2.3.1 Ensembles

Bei der Durchführung atomistischer Computersimulationen ist das Konzept des Phasenraums von fundamentaler Bedeutung [7,43]. Für ein Molekül aus N Atomen besteht der klassische Phasenraum $\Gamma(\vec{r}, \vec{p})$ aus $6N$ Dimensionen, wobei jeweils $3N$ auf die Kernkoordinaten (\vec{r}) und $3N$ auf die jeweiligen Impulse (\vec{p}) entfallen. Der Zustand eines molekularen Systems zu einem Zeitpunkt t kann vollständig durch diese $6N$ allgemeinen Koordinaten erfolgen, die einen Punkt im Phasenraum erzeugen. Molekulardynamik-Simulationen erzeugen eine Sequenz von Punkten im Phasenraum, die zeitlich verknüpft sind. Die zeitliche Veränderung dieses Punktes wird durch die Bewegungsgleichungen auf einer Trajektorie durch den Phasenraum bestimmt. Diese

Gleichungen hängen von der Art des zu betrachtenden Ensembles ab und bilden somit das Interface zwischen den makroskopischen Eigenschaften und dem Phasenraum, der für das Modellsystem zugänglich ist. Ein Ensemble kann als Menge von Punkten im Phasenraum interpretiert werden, die bestimmten Randbedingungen, wie z.B. einem konstanten Volumen oder einer konstanten Temperatur, unterliegen.

2.3.2 Ergoden-Hypothese

Die Ergoden-Hypothese ist für die Generierung molekularer Ensembles durch Monte Carlo- und Molekulardynamik-Simulationen von zentraler Bedeutung [44,45]. Diese Hypothese postuliert, daß unterschiedliche Startstrukturen sowohl mit Monte Carlo- als auch mit Molekulardynamik-Verfahren unter identischen Randbedingungen zu denselben Punkten im Phasenraum führen sollten. Durch die Ergoden-Hypothese ist es möglich, das Zahlenmittel bzw. Ortsmittel und das Zeitmittel gleichwertig zu verwenden. Exakte Mittelwerte können streng genommen, nur durch unendlich lange Trajektorien erhalten werden, die über alle relevanten Bereiche des Phasenraums sampeln.

2.4 Molekularmechanik-Simulationen

Molekularmechanik-Verfahren (MM) verwenden das Konzept expliziter Bindungen zwischen den Atomen und stellen auf diese Weise eine Grundlage für die Modellierung von Potentialenergie-Hyperflächen (PES) dar [46]. Molekularmechanik-Programme verwenden zur Berechnung molekularer Eigenschaften approximierte Potentialenergie-Oberflächen. Die berechneten Eigenschaften entsprechen denen molekularer Strukturen im Gleichgewicht. Die Potentialenergie-Hyperfläche läßt sich durch geeignete Kraftfelder generieren. Diese Simulationsverfahren sind in der Regel lediglich auf molekulare Systeme im Bereich des Gleichgewichtszustandes anwendbar [11]. Die

Durchmusterung des Konfigurationsraums bzw. das Auffinden des globalen Minimums auf der Potentialenergie-Oberfläche ist in entscheidender Weise von der Leistungsfähigkeit der verwendeten Minimierungsalgorithmen abhängig. Die aus den Molekularmechanik-Simulationen abgeleiteten mikroskopischen Eigenschaften beziehen sich auf eine Temperatur von 0 Kelvin.

2.4.1 Methoden zur Lokalisierung von Potentialminima

2.4.1.1 Minimierungsalgorithmen

Die Potentialenergie U eines molekularen Systems aus N Atomen, deren Gradient sowie deren zweite Ableitung, die Hesssche Matrix, spannen als Funktion der Atomkoordinaten eine sehr komplexe Potentialenergie-Hyperfläche in $3N-5$ Dimensionen auf. Den Potentialminima auf dieser Potentialenergie-Hyperfläche kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, da sich das molekulare System mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in den Konformationen niedriger Energie befindet. Aus diesem Grund sind die zur Verwendung stehenden numerischen Verfahren zum Auffinden der Minima auf der Potentialenergie-Hyperfläche von großer Bedeutung. Minimierungsalgorithmen, die zum Auffinden der Potentialminima verwendet werden, basieren auf der Berechnung der ersten bzw. zweiten Ableitung der Potentialenergie U nach den Kernkoordinaten. In der vorliegenden Arbeit wurden Algorithmen wie z.B. *Steepest Descent* und *Conjugate Gradient* [47] verwendet, die jeweils die erste Ableitung verwenden. Die Anwendung dieser Methoden führt in der Regel zu einer schnellen Konvergenz bei der Minimierung ausgedehnter Systeme. Da diese Verfahren ausschließlich das nächste Minimum finden können, ist es notwendig, bei Systemen mit einer sehr rauen Potentialenergie-Hyperfläche eine andere Methode anzuwenden. Zur Exploration des Konfigurationsraums hochdimensionaler Systeme wie z.B. Polymere, ist es deshalb erforderlich, ein anderes Verfahren einzusetzen, um zu Konformationen mit niedriger Energie zu gelangen. Die Wahrscheinlichkeit P_i einer Konformation i

hängt über die Boltzmann-Beziehung in Gleichung 2.11 exponentiell von dessen Energie E_i ab.

$$P_i = e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (2.11)$$

Typischerweise sind für ein hochmolekulares Ensemble nur wenige energetisch niedrig liegende Konformationen von Bedeutung, um das gesamte molekulare System zu charakterisieren.

2.4.1.2 *Simulated Annealing*

Das *Simulated Annealing* [48] erlaubt die Durchmusterung eines wesentlich größeren Konformationsraums, als dies mit den in Abschnitt 2.4.1.1. vorgestellten Minimierungs-Algorithmen möglich ist. Hierzu werden Monte Carlo- oder Molekulardynamik-Simulationen bei sehr hohen, physikalisch unrealistischen Temperaturen durchgeführt, die es ermöglichen, Potentialbarrieren zu überwinden. Die hohe kinetische Energie ermöglicht es auf diese Weise, einen weitaus größeren Teil der Potentialenergie-Hyperfläche zu erreichen. Durch dieses Vorgehen kann vermieden werden, daß das System in einem kleinen Bereich niedriger Potentialenergie eingeschlossen bleibt. Aufgrund des Boltzmann-Kriteriums in Gleichung 2.11 besitzen die durch das Abkühlen des Systems erhaltenen energetisch niedrig liegenden Konformationen eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit.

Ein verfahrenstechnisches Analogon zum *Simulated Annealing* findet sich bei der Produktion von Silizium-Einkristallen. Hierbei wird die Siliziumschmelze langsam abgekühlt, um zu einem Einkristall zu gelangen, dessen Struktur einem globalen Minimum der Freien Energie entspricht. *Simulated Annealing* ist demnach ein Simulationsverfahren, das diesen Prozeß zum Auffinden der optimalen Lösung aus einer Reihe potentieller Lösungen nachbildet.

2.5 Molekulardynamik-Simulationen

Die molekulardynamischen Simulationsmethoden (MD) bilden im Bereich der klassischen Mechanik ein dem quantenmechanischen Verfahren analoges Verfahren. Der Abstraktionsgrad der Molekulardynamik-Verfahren steht zwischen dem der Monte Carlo-Methoden und dem der quantenmechanischen Verfahren. Das Verfahren ermöglicht durch atomistische Simulationen die Behandlung molekularer Systeme mit mehreren tausend Atomen. Bei der Durchführung von Molekulardynamik-Simulationen werden zur Erzeugung von Konfigurationsensembles die natürlichen Bewegungsgesetze auf alle Atome des molekularen Systems angewandt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auch dynamische Informationen über das Modellsystem erhalten werden.

Die mathematischen Grundlage des Molekulardynamik-Verfahrens liefert die Lagrange-Gleichung [7,9-11]. Das dynamische Verhalten eines molekularen Systems kann durch einen klassischen Hamiltonian in Kombination mit speziellen Randbedingungen, wie z.B. konstantem Druck oder konstanter Temperatur, beschrieben werden. Die zeitliche Entwicklung des molekularen Systems wird durch die gleichzeitige Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen (Gleichungen 2.12 und 2.13) aller Atome berechnet. Bei der Durchführung des Molekulardynamik-Verfahrens erhält man als Ergebnis die Trajektorie des Modellsystems.

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = m_i^{-1} \vec{F}_i \quad (2.12)$$

$$\vec{F}_i = \frac{-\partial V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.12 wird die auf das Atom i wirkende Kraft mit \vec{F}_i und die Zeit mit t bezeichnet. Die Durchführung von Molekulardynamik-Simulationen erfordert die Berechnung des Gradienten der potentiellen Energie $V(r)$ in Gleichung 2.13, die eine

differenzierbare Funktion der Atomkoordinaten \vec{r}_N sein muß. Die Integration von Gleichung 2.13 erfolgt über kleine Zeitintervalle Δt , die typischerweise 0,25 fs bei *united-atom*- und 0,1 fs bei *all-atom*-Modellsystemen betragen. Statische Gleichgewichtseigenschaften lassen sich durch Mittelung über die Trajektorie erhalten. Die Trajektorie sollte hinreichend lang sein, um ein für den Systemzustand repräsentatives Ensemble darzustellen.

Die elektronischen Eigenschaften der Atome werden bei Molekulardynamik-Simulationen durch räumlich isotrop wirkende Ladungsverteilungen und durch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschrieben. Kovalente Bindungen werden im einfachsten Fall durch Federn repräsentiert, deren Charakteristik durch harmonische Potentiale, oder realistischer durch Morse-Potentiale beschrieben wird. Die Parametrisierung dieser Charakteristika wird als Kraftfeld bezeichnet und bildet die Grundlage vieler kommerzieller Molekulardynamik-Simulations-Programme. Die Parametrisierung erfolgt in der Regel für bestimmte Materialklassen.

2.5.1 Verwendete Kraftfelder

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Molekularmechanik bzw. Molekulardynamik-Simulationen mit der Software Cerius², Version 2.0 von Molecular Simulations Inc. [49] auf IBM RS/6000-Workstations durchgeführt. Die verwendeten Kraftfelder wurden in der in der Software Cerius² implementierten Version eingesetzt.

Hierfür wurden für die Molekularmechanik-Simulationen an den Übergangsmetall-Komplexen das *Universal Force Field 1.01* [50] und für die Molekulardynamik-Simulationen der Polymeren, für die Einzelketten und für die periodischen Systeme, das *Dreiding 2.21*-Kraftfeld [51] verwendet. Die funktionalen Formen der beiden verwendeten Kraftfelder werden in den Gleichungen 2.14 (*Dreiding 2.21*) und 2.15 (*Universal Force Field 1.01*) beschrieben:

Dreiding 2.21

$$\begin{aligned}
E = & \frac{1}{2} k_e (R - R_e)^2 + \frac{1}{2} C_{ijk} [\cos \Theta_{ijk} - \cos \Theta_j^0]^2 + \frac{1}{2} V_{ij} \left\{ 1 - \cos [n_{jk} (\zeta - \zeta_{jk}^0)] \right\} \\
& + \frac{1}{2} C_i (\cos \psi - \cos \psi_i^0)^2 + D_0 [\rho^{-12} - 2\rho^{-6}] + \left[(322,0637) \frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Im Potentialausdruck in Gleichung 2.14 stellen der erste, zweite und vierte Term jeweils einfache harmonische Potentiale für die Deformation von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Inversions-Wechselwirkungen, der dritte Term eine Cosinus-Funktion für die Beschreibung des Torsionspotentials dar. Die letzten beiden Terme beschreiben die funktionale Form der nicht-bindenden Wechselwirkungen in Form eines kurzreichweitigen Lennard-Jones-[12-6]-Potentials und eines Coulomb-Terms für die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen.

Der wesentliche Unterschied des *Dreiding 2.21*-Kraftfeldes in Gleichung 2.14 zum *Universal Force Field 1.01* in Gleichung 2.15 besteht darin, daß in letzterem die Potentialausdrücke für die Bindungswinkel und die Torsionswinkel als Fourier-Reihe entwickelt werden.

Universal Force Field (UFF) 1.01

(2.15)

$$\begin{aligned}
E = & \frac{1}{2} k_{ij} (r - r_{ij})^2 + K_{ijk} \sum_{n=0}^m C_n \cos n \theta + K_{ijkl} \sum_{n=0}^m C_n \cos n \phi_{ijkl} \\
& + K_{ijkl} (C_0 + C_1 \cos \omega_{ijkl} + C_2 2 \cos \omega_{ijkl}) + D_{IJ} \left[-2 \left(\frac{x_{ij}}{x} \right)^6 + \left(\frac{x_{ij}}{x} \right)^{12} \right] + \left[(322,0637) \frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]
\end{aligned}$$

Die Berechnung der Bindungslängen erfolgt, wie in Gleichung 2.16 beschrieben, durch Summation über der Bindungsradien der einzelnen Atome, r_i und r_j , sowie durch zwei zusätzliche Korrekturterme zur Berücksichtigung der Bindungsordnung, r_{BO} , und der Elektronegativität, r_{EN} .

$$r_{ij} = r_i + r_j + r_{BO} + r_{EN} \quad (2.16)$$

Bei den allgemein verwendeten Kraftfeldern teilt man in sogenannte Klasse I-Kraftfelder und Klasse II-Kraftfelder ein, wobei erstere auf empirischen Daten basieren. Die Parametrisierung von Klasse II-Kraftfeldern beruht ausschließlich auf den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen [52].

Zur Durchführung der Molekularmechanik-Simulationen wurden die Module *Conformer Search*, *Conformer Analysis*, *Minimizer* sowie *Charges* verwendet, bei der Durchführung der Molekulardynamik-Simulationen die Module *Polymer Builder*, *Minimizer*, *Dynamics Simulation*, *Dynamics Analysis* sowie *Charges*. Alle Molekulardynamik-Simulationen wurden als *all atom*-Simulationen, d.h. unter expliziter Berücksichtigung aller Atome, mit einem Zeitschritt von 0,1 fs durchgeführt.

2.5.2 Molekulardynamik-Simulationen bei konstanter Temperatur

Bei der Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen 2.12 und 2.13 bleibt die Gesamtenergie des Modellsystems erhalten. Die Simulation dieses adiabatischen Systems mit konstantem Volumen führt zu einem mikrokanonischen Ensemble. Zur Berechnung der meisten molekularen Eigenschaften ist dieses Ensemble jedoch nicht sinnvoll, da es sich meist um die Untersuchung temperatur- oder druckabhängiger Prozesse handelt.

Die Durchführung von Molekulardynamik-Simulationen bei konstanter Temperatur ist prinzipiell durch mehrere Verfahren realisierbar. Die Methoden reichen von der ad hoc erfolgenden Reskalierung der Atomgeschwindigkeiten [53], um die Temperatur zu regulieren, bis zur Formulierung modifizierter Lagrangescher Bewegungsgleichungen, die die Durchführung der Molekulardynamik-Simulation innerhalb eines definierten Temperaturintervalls erzwingt [54-56].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Molekulardynamik-Simulationen bei konstanter Temperatur ausschließlich unter Verwendung des Berendsen-Thermostats durchgeführt [57]. Mit diesem Verfahren wird das zu untersuchende System an ein externes Wärmebad gekoppelt, das die geforderte Temperatur besitzt. Dieses Wärmebad dient als Quelle thermischer Energie, die dem System Wärme zuführt oder entzieht. Die Geschwindigkeiten der Atome werden nach jedem Rechenschritt reskaliert, so daß die thermischen Fluktuationen proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem System und dem Wärmebad sind. Die Anbindung des Systems an das Wärmebad erfolgt durch den Kopplungsparameter τ in Gleichung 2.17:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{Bad} - T_{System}(t)) \quad (2.17)$$

Bei den Molekulardynamik-Simulationen in dieser Arbeit wurde für den Kopplungsparameter ein Wert von $\tau = 0,1$ ps verwendet.

2.5.3 Modellierung des kondensierten Zustands

Mit den in Abschnitt 2.5.1. vorgestellten Kraftfeldern ist es möglich, Kettenmoleküle im Vakuum zu behandeln, nicht aber im festen bzw. flüssigen Zustand oder in der Schmelze. Hierdurch ist es nicht möglich, Aussagen über Bulkigenschaften des Modellsystems zu erhalten. Eine elegante Lösung dieses Problems liefert die Anwendung sogenannter periodischer Randbedingungen, die es erlaubt, die Bulkigenschaften molekularer Systeme im kondensierten Zustand anhand einer relativ geringen Anzahl von Atomen zu modellieren [7,11]. Das betrachtete Modellsystem befindet sich hierbei in einer virtuellen Zelle mit parallelen Seitenwänden, die in alle drei Raumrichtungen repliziert wird. Die Wände dieser Zellen sind für alle Teilchen permeabel, in der Art, daß Teilchen, die auf einer Seite aus der Zelle heraustreten auf der gegenüberliegenden wieder in die Zelle eintreten. Durch diese Bedingungen bleibt die Teilchenzahl in der Zelle konstant. Prinzipiell sind fünf Zellformen denkbar, die durch Translation der zentralen Zelle, den Raum vollständig erfüllen können. Hierzu gehören das Parallelepiped, das hexagonale Prisma, eine modifizierte Oktaederzelle, der rhombische Oktaeder und der elongierte Dodekaeder [58]. In der vorliegenden Arbeit wurde bei den Molekulardynamik-Simulationen ausschließlich eine kubische Zelle verwendet, die einen Sonderfall des Parallelepipeds darstellt. Die Verwendung periodischer Randbedingungen führt in Abhängigkeit von den verwendeten Zelldimensionen dazu, daß die Wellenlängen von Fluktuationen nicht größer sein können als die verwendete Zelle [7].

Die Anwendung periodischer Randbedingungen führt zu einem virtuell unendlichen System. Dieses Modell wäre mit einer unendlichen Anzahl von Wechselwirkungen zwischen der zentralen Zelle und deren Repliken verbunden, die nichtbindenden Wechselwirkungen wären explizit nicht zu behandeln. Verschiedene Methoden, wie z.B. die Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen durch einen Cutoff in Kombination mit einem Korrekturterm [59], das *Cell Multipole Expansions*-Verfahren [60-62] oder die *Reaction Field*-Methode [63-65] erlauben eine physikalisch sinnvolle Behandlung der nichtbindenden Wechselwirkungen.

2.5.4 Behandlung der atomaren Partialladungen

2.5.4.1 Partielle Kompensation der Orbitalelektronegativität

Zur Berechnung der Partialladungen in den rein organischen Modellsystemen wurde der Gasteiger-Marsili-Ansatz verwendet, der auf dem Konzept der partiellen Kompensation der Orbitalelektronegativität basiert [66].

Dieses Konzept beruht auf der Annahme, daß Elektronen von den elektropositiveren Elementen zu den elektronegativeren fließen. Dieser Ladungsfluß führt zu einer positiven Ladung der elektropositiven Elemente bzw. einer negativen Ladung der elektronegativen Elemente. Ursache für diesen Ladungsfluß ist das Streben des Systems, die unterschiedlichen Elektronegativitäten auszugleichen. Dieser Effekt wird im Rahmen des Gasteiger-Marsili-Ansatzes durch ein iteratives Verfahren beschrieben. Bei jedem Schritt des Iterations-Verfahrens wird immer weniger Ladung zwischen den gebundenen Atomen transferiert. Die elektronische Ladung, die während der k -ten Iteration von einem Atom A zu einem Atom B transferiert wird, ist durch die Gleichung 2.18 gegeben:

$$Q^{(k)} = \frac{\chi_B^{(k)} - \chi_A^{(k)}}{\chi_A^+} \alpha^k \quad (2.18)$$

In Gleichung (2.18) beschreibt $Q^{(k)}$ die transferierte elektronische Ladung, $\chi_B^{(k)}$ und $\chi_A^{(k)}$ die Elektronegativitäten der Atome A und B , χ_A^+ die Elektronegativität des Kations des elektropositiveren Atoms und α den Dämpfungsfaktor in der k -ten Potenz. Gasteiger und Marsili nahmen für den Dämpfungsfaktor α den Wert 0,5 an. Der Dämpfungsfaktor α^k reduziert den Einfluß stärker elektronegativer Atome.

2.5.4.2 Charge-Equilibration-Schema

Das Charge-Equilibration-Schema von *Rappé* et al. [67] verwendet zur Bestimmung der Ladungsverteilung bei Molekulardynamik-Simulationen eine Reihenentwicklung für das Atompotential, das aus atomaren Ionisationspotentialen, Elektronenaffinitäten und Atomradien generiert wird, in Kombination mit einer zusätzlichen Abschirmungs-Wechselwirkung zwischen allen im System vorhandenen Ladungen.

Die Vorteile dieser Methode sind eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Dipolmomenten und den atomaren Partialladungen, die aus *ab initio*-Rechnungen erhalten werden. Wesentlicher Nachteil bei der Verwendung des Charge-Equilibration-Schemas ist der hohe Rechenaufwand.

2.6 Auswahl der Modellsysteme

Bei der Polymerisation von Norbornen und dessen Derivaten sind aufgrund der bicyclischen Struktur prinzipiell verschiedene Verknüpfungen möglich. Experimentelle Untersuchungen zur Kettenstruktur durch Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) haben gezeigt, daß die Monomere in den untersuchten Polynorbornen ausschließlich eine *cis-exo*-Verknüpfung zeigen [68,69].

2.7 Charakterisierung des Packungsverhaltens

Das Packungsverhalten von Polymeren kann nach van Krevelen [70] über das Verhältnis von molarem Volumen V_m und Van-der-Waals-Volumen V_w charakterisiert werden. Das molare Volumen V_m hängt über die Dichte ρ vom Molekulargewicht des untersuchten Polymers ab. Die Berechnung des Van-der-Waals-Volumen V_w erfolgt über die Bestimmung der Connolly-Oberfläche mit Hilfe eines geeigneten Algorithmus [71]. Die Connolly-Oberfläche ergibt sich in der Näherung interpenetrierender Kugelschalen durch deren Abtastung mit einer Sonde mit infinitesimalen Radius.

Das Verhältnis von molarem Volumen V_m und Van-der-Waals-Volumen V_w besitzt für glasbildende Polymere, mit einer Glastemperatur oberhalb von 25°C, im Mittel einen Wert von $1,600 \pm 0,045$. Für kristalline Polymere wird ein Verhältnis von $1,435 \pm 0,045$ angegeben.

2.8 Experimentelle Untersuchungsmethoden

2.8.1 Röntgen-Weitwinkel-Streuung (WAXS)

Zur Untersuchung der räumlichen Anordnung im kondensierten Zustand wurden Röntgen-Weitwinkeluntersuchungen (WAXS) an Pulver- und Filmproben mit einem Goniometer (Siemens D5000) im $2\Theta/\Theta$ -Betrieb durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde Ni-gefilterte Cu(K_α)-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ verwendet.

2.8.2 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS)

Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen (SAXS) wurden an Filmproben mit einer Kratky-Kleinwinkelkamera durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde Ni-gefilterte Cu(K α)-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ verwendet.

2.8.3 Differentialkalorimetrie (DSC)

Die differentialkalorimetrischen Messungen erfolgten mit einer Meßzelle der Firma Mettler vom Typ DSC 30 in Kombination mit einem TA-Prozessor Mettler TA 3000. Die pulverförmigen Proben wurden unter Schutzgasatmosphäre gemessen. Die Messungen wurden mit verschiedenen Aufheizraten durchgeführt.

2.8.4 Thermisch-Mechanische Analyse (TMA)

Für die thermisch-mechanischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät TMA7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Messung der Penetration einer Wolframnadel mit einer Auflagefläche von $0,28 \text{ mm}^2$ erfolgte bei einer Aufheizrate von 10 K/min . Die Auflagekraft der Nadel betrug 100 mN .

2.8.5 Kontaktwinkelmessungen

Die Bestimmung der Oberflächenenergien wurde an Polymerfilmen, die durch Spin Coating hergestellt wurden, mit Hilfe eines Kontaktwinkelmeßgeräts der Firma Krüss durchgeführt.

3 Kettenkonformation starrer Knäuel

Dieses Kapitel wird sich mit der Charakterisierung und der Einordnung der Kettenkonformation starrer Knäuel befassen. Für die Modellsysteme Polynorbornen (PN, starres Knäuel), Polyethylen (PE, flexibles Knäuel) und Polyparaphenylen (PPP, starres stäbchenförmiges Polymer) sollen die entsprechenden ein-, zwei- und n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperflächen charakterisiert werden. Das Ziel dieses Kapitels ist es, die charakteristischen Eigenschaften der Polymerketten, wie z.B. Kettenendenabstand und Gyrationradius aber auch die Neigung zum Kettenkollaps im Vakuum von Polynorbornen mit denen bekannter Polymere zu vergleichen. Durch diesen Vergleich sollen die konformationsabhängigen Eigenschaften starrer Knäuel quantitativ erfaßt und eingeordnet werden.

3.1 Simulationen zur Kettenkonformation

3.1.1 Rotationspotentiale

Die Konformation einer einzelnen Polymerkette im Raum wird im wesentlichen durch die Verteilung der Torsionswinkel ϕ_i um die einzelnen chemischen Bindungen bestimmt [1,72]. Im allgemeinen sind durch sterische und elektronische Wechselwirkungen nicht alle Torsionswinkel energetisch äquivalent. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten energetisch bevorzugter Konformationen durch die Berechnung des Rotationspotentials zu untersuchen. Bei der Berechnung des Rotationspotentials für ein polymeres bzw. ein oligomeres System erhält man die Potentialenergie als Funktion des Torsionswinkels zwischen zwei benachbarten Monomeren. Kennt man das Rotationspotential, d.h. den Verlauf der Potentialenergie

bei der Drehung um eine oder mehrere Bindungen in Oligomeren, kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Torsionswinkel angegeben werden.

In Abbildung 3.1 ist die Verknüpfung zwischen den Monomeren in Polyethylen (PE), Polynorbornen (PN) und Polyparaphenylen (PPP) dargestellt.

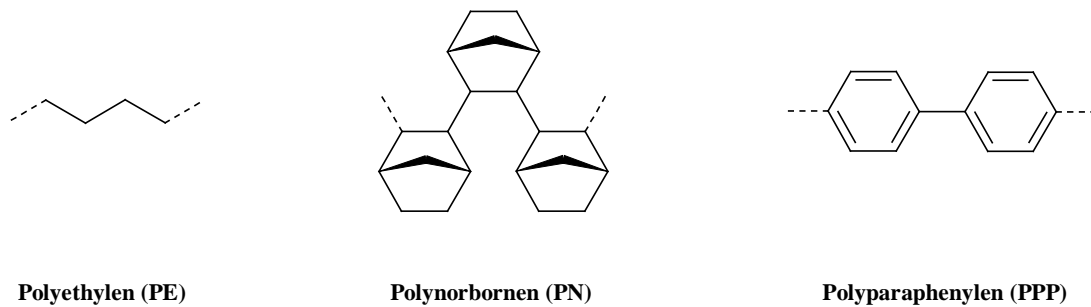


Abb. 3.1: Verknüpfung und Bindungswinkel zwischen den Monomeren

Bei Polyethylen und Polynorbornen beträgt der Bindungswinkel zwischen den Monomeren 120° , was der Projektion des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs entspricht. Beim Polyparaphenylen zeigt sich zwischen den Monomereinheiten ein Bindungswinkel von 180° , der zu einer vollkommen gestreckten Polymerkette führt.

3.1.2 Eindimensionale Rotationspotentiale

Bei der Berechnung des Rotationspotentials für die ausgewählten Modellsysteme erhält man den Potentialverlauf als Funktion des Torsionswinkels. Jedes Rotationspotential wird sowohl durch die Lage der Potentialminima als auch durch die Barrierenhöhe charakterisiert. Um den Einfluß sowohl sterischer als auch elektronischer Effekte auf die potentielle Energie zu untersuchen, lassen sich diese Rechnungen mit Hilfe quantenmechanischer Verfahren durchführen [73,74]. Bei diesen Rechnungen wurde die

gesamte Struktur zunächst ohne Einführung von äußeren Beschränkungen hinsichtlich der Energie minimiert. Durch die Berechnung des Schwingungsspektrums, d.h. die Berechnung der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten, konnte die minimierte Struktur einem globalen Minimum zugeordnet werden.

3.1.2.1 Eindimensionales Rotationspotential für Butan

Das Rotationspotential für das Butan wurde durch schrittweise Drehung des in Abbildung 3.2 definierten Torsionswinkel ϕ um jeweils 1° berechnet. Die Rechnungen wurde mittels Molekularmechanik-Simulationen unter Verwendung des *Dreiding 2.21*-Kraftfeldes durchgeführt. Die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen (MP2/6-311G**//MP2/6-311G**) finden sich in [75].

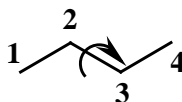


Abb. 3.2: Definition des Torsionswinkels ϕ über drei Bindungen für Butan

In Abbildung 3.3 ist der Potentialverlauf des eindimensionalen Rotationspotentials von Butan dargestellt.

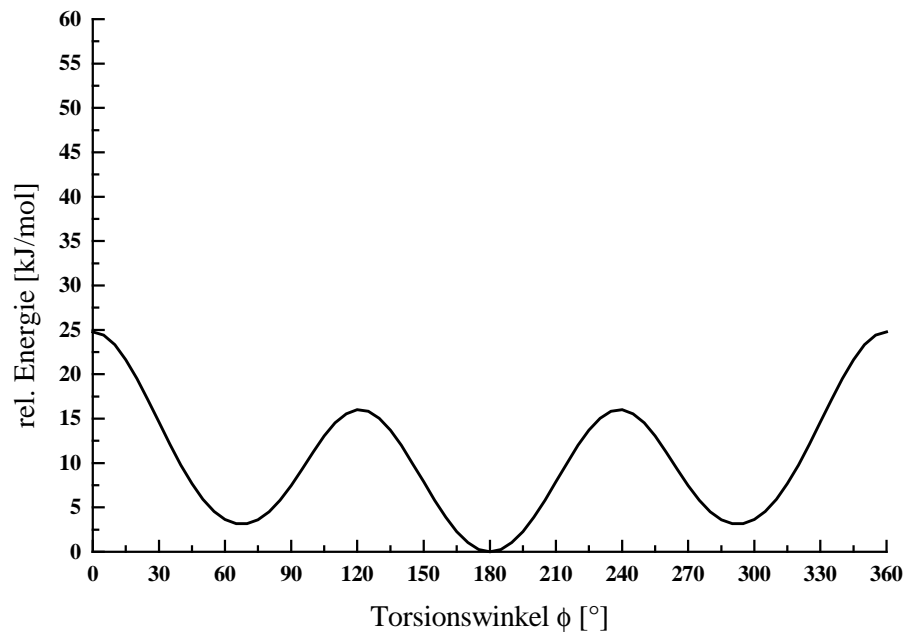


Abb. 3.3: Eindimensionales Rotationspotential von Butan

Das dreizählig symmetrische Rotationspotential vom Butan in Abbildung 3.3 zeigt drei relative breite Potentialminima bei 60° (lokales Minimum, *gauche*-), 180° (globales Minimum, *trans*) sowie 290° (lokales Minimum, *gauche*₊). Der Übergang von der *trans*-Form in die *gauche*-Form, d.h. *gauche*₊- oder *gauche*₋-Form, erfordert mit rund 15,0 kJ/mol eine niedrigere Energie als der direkte Übergang der *gauche*₊- in die *gauche*₋-Form mit 25,0 kJ/mol. Der energetische Unterschied zwischen dem globalen Minimum und den lokalen Minima beträgt lediglich rund 2,5 kJ/mol. Bei Raumtemperatur sind alle drei Potentialminima mit einer Fluktuation von jeweils $\pm 20^\circ$ besetzt. Eine Trennung der verschiedenen Konformere ist aufgrund der hohen Interkonversionsrate im Bereich von 10^{10} s^{-1} nicht möglich [1].

3.1.2.2 Eindimensionales Rotationspotential für Biphenyl

Das Rotationspotential für das Biphenyl wurde durch schrittweise Drehung des in Abbildung 3.4 definierten Torsionswinkel ϕ um jeweils 10° berechnet. Die Rechnungen wurden mittels quantenmechanischer Rechnungen unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes von Pople et al. [23,24] durchgeführt.

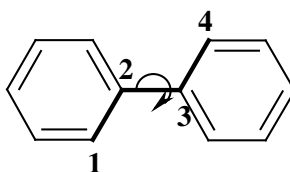


Abb. 3.4: Definition des Torsionswinkels ϕ über drei Bindungen für Biphenyl

Der Potentialverlauf in Abbildung 3.5 zeigt ein symmetrisches Rotationspotential, daß durch vier äquienenergetische Minima charakterisiert ist. Die niedrigen Potentialbarrieren zwischen den Minima bei 45° und 130° sowie denen zwischen 230° und 315° besitzen eine Barrierenhöhe von rund 5,0 kJ/mol. Aufgrund dieser Barrierenhöhe ist zu erwarten, daß die Übergänge zwischen den o.g. Minima bei Raumtemperatur auftreten. Die *trans*- und die *cis*-Konformation bilden als energetisch hochliegende Konformationen die Potentialbarrieren im eindimensionalen Rotationspotential des Biphenyls.

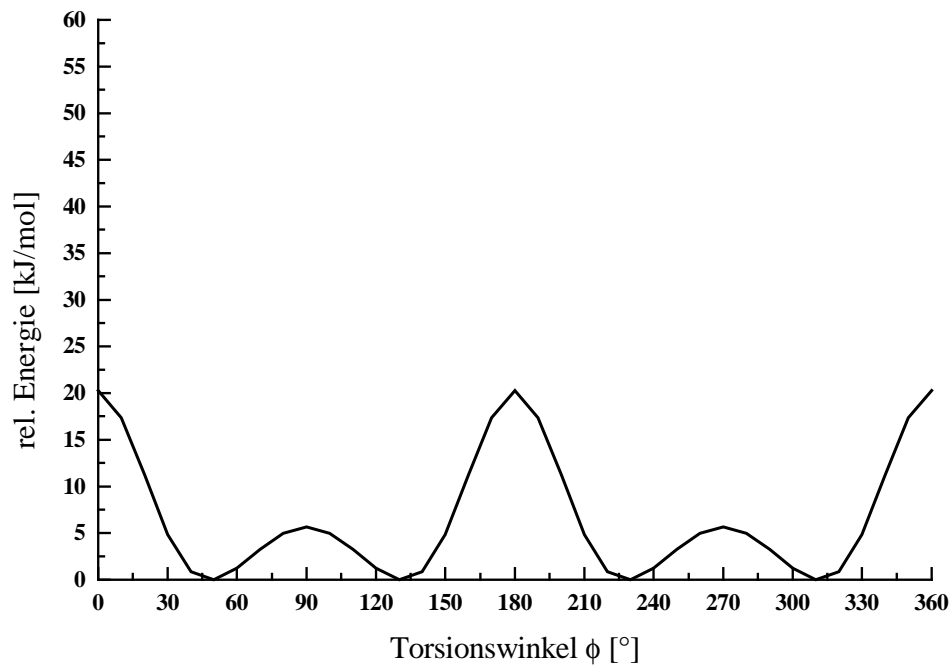


Abb. 3.5: Eindimensionales Rotationspotential von Biphenyl (RHF/6-31G(d))

Die äquienenergetischen Potentialminima in Abbildung 3.5 sollten bei Raumtemperatur aufgrund der niedrigen Potentialbarrieren gleich stark besetzt sein [1].

3.1.2.3 Eindimensionales Rotationspotential dimeres Norbornan

Das Rotationspotential für das dimere Norbornan wurde durch schrittweise Drehung des in Abbildung 3.6 definierten Torsionswinkel ϕ um jeweils 10° berechnet.

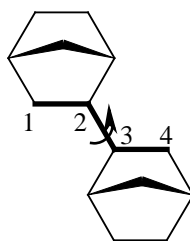


Abb. 3.6: Definition des Torsionswinkels ϕ über drei Bindungen

Für die quantenmechanische Berechnung des eindimensionalen Rotationspotentials für das dimere Norbornan wurde der 3-21G-Split-Valenz-Basissatz von Pople et al. [22] verwendet.

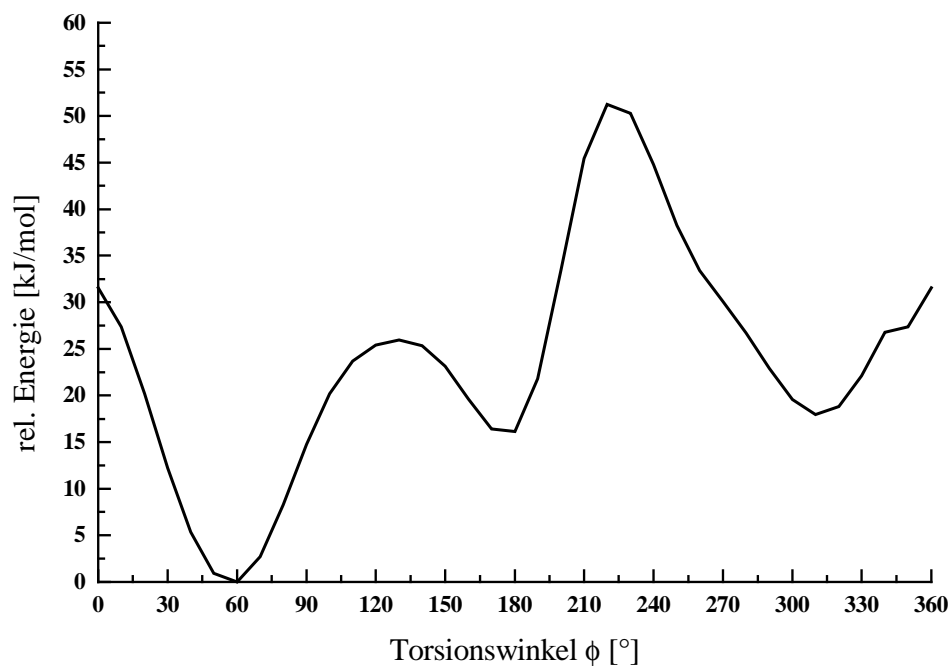


Abb. 3.7: Rotationspotential für dimeres Norbornan (RHF/3-21G)

Das Rotationspotential in Abbildung 3.7 zeigt ein globales Minimum bei 60° und zwei lokale Minima bei 180° bzw. 310° . Die Potentialenergien der beiden lokalen Minima liegen um 17,0 bzw. 18,0 kJ/mol oberhalb des globalen Minimums, ein Sprung aus dem Minimum bei 60° muß über eine Barriere von etwa 25,0 kJ/mol erfolgen.

Um die Konformationseigenschaften der Norbornan-Oligomere besser beschreiben und vergleichen zu können, erscheint es sinnvoll, mit Tabelle 3.1 eine dem *trans-gauche*-Formalismus analoge Bezeichnung der Minima für das Polynorbornen einzuführen. Als Bezugssystem soll das Butan gelten, da in diesem System ebenso wie im Norbornan die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Polymerbackbone für sich ein dreizähliges Rotationspotential hervorrufen.

Tabelle 3.1:

Nomenklatur für Konformationseigenschaften von Butan und dimerem Norbornan

Butan		dimeres Norbornan	
Torsionswinkel ϕ	Bezeichnung	Torsionswinkel ϕ	Bezeichnung
180°	<i>trans</i> , <i>t</i> , antiperiplanar	60°	<i>n_min</i>
300°	<i>gauche</i> +, <i>g</i> +, synclinal	180°	<i>n_min</i> +
60°	<i>gauche</i> -, <i>g</i> -, synclinal	310°	<i>n_min</i> .

Im Falle des dimeren Norbornens ist für den Übergang von *n_min* nach *n_min*₊ ein Energiebetrag von 25,0 kJ/mol, für den Übergang von *n_min* nach *n_min*. mehr als 30,0 kJ/mol notwendig, während für den Übergang zwischen den beiden lokalen Minima rund 55,0 kJ/mol erforderlich wären.

Der Vergleich mit dem Potentialverlauf der eindimensionalen Rotationspotentiale von Polyethylen (Modellsystem Butan) bzw. von Polyparaphenylen (Modell Biphenyl) zeigt kaum Unterschiede in den Höhen der entsprechenden Potentialbarrieren. Polynorbornen kann also aufgrund des eindimensionalen Rotationspotentials mit einer Barrierenhöhe

von 25 kJ/mol nicht als absolut starres Knäuel angesehen werden. Es erscheint aber sinnvoll, daß die Steifigkeit des Polynorbornens durch Nachbargruppeneffekte kontrolliert wird. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt das zweidimensionale Rotationspotential betrachtet.

Über die Boltzmann-Beziehung kann weiterhin abgeschätzt werden, daß das Verhältnis der Besetzungszahlen für das lokale Minimum bei 180° und das absolute Minimum bei 60° rund $1 / 25000$ beträgt.

Die Energien, die für eine freie Rotation um die zentrale Bindung im Butan, Biphenyl und dimeren Norbornan mindestens aufgewendet werden müssen, sind in Tabelle 3.2 angeführt:

Tabelle 3.2:

Energien für eine freie Rotation um die zentrale Bindung aus eindimensionalen Rotationspotentialen

Dimer	Potentialbarriere [kJ/mol]
Butan	22,0
Biphenyl	25,0
dimeres Norbornan	55,0

Abbildung 3.8 zeigt den Vergleich des Potentialverlaufs des eindimensionalen Rotationspotentials für das dimere Norbornan im globalen Minimum mit dem Potentialverlauf eines harmonischen Oszillators. Dieser Vergleich zeigt, daß die Torsionswechselwirkungen in einem sehr großen Torsionswinkelbereich von $\pm 50^\circ$ um das Minimum mit einem harmonischen Potential beschrieben werden können.

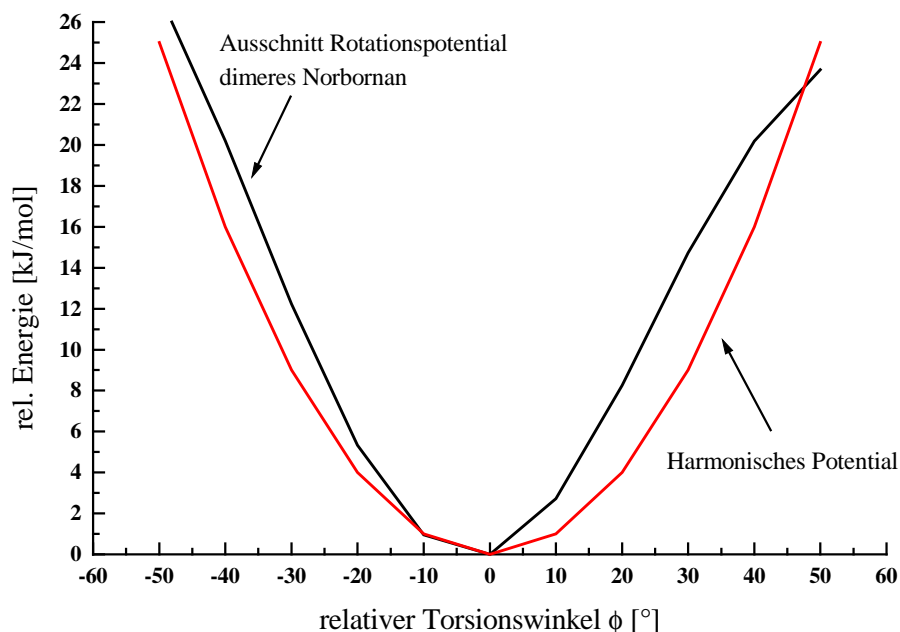


Abb. 3.8: Vergleich Potentialverlauf im globalen Minimum von PN und harm. Oszillator

Dieser Vergleich wird in Kapitel 4 noch einmal in die Betrachtungen einbezogen.

3.1.3 Zweidimensionale Rotationspotentiale

Durch die Berechnung zweidimensionaler Rotationspotentiale lässt sich ein größerer Konformationsraum durchsuchen, der die Verhältnisse in einer langen Polymerkette besser beschreibt als das eindimensionale Rotationspotential. Durch das Vorhandensein eines dritten Norbornan-Monomeren werden Nachbargruppeneffekte, die durch die dreidimensionale Gestalt des Norbornans verursacht werden, berücksichtigt. Aufgrund der Systemgröße wurde die Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials mittels Molekularmechanik-Simulationen durchgeführt. Für diese Rechnungen wurde das *Dreiding 2.21*-Kraftfeld in Kombination mit dem Charge-Equilibration-Schema von *Gasteiger* und *Marsili* [66] verwendet.

3.1.3.1 2D-Rotationspotential Pentan

Zu der Berechnung der zweidimensionalen Rotationspotentiale geht man von einem trimeren System aus. Die Potentialenergie des Trimers erhält man als Funktion zweier fixierter Torsionswinkel durch die Minimierung der Gesamtstruktur hinsichtlich der Energie. Die folgenden Potentialenergie-Hyperflächen (PES) wurden durch jeweils rund 1400 einzelne Rechnungen erhalten.

Für das Pentan, als Modellsystem für das Polyethylen, findet man ein symmetrisches zweidimensionales Rotationspotential. Die Farbskalierung in Abbildung 3.9 zeigt, daß sich alle Potentialminima für dieses System durch Kombinationen der *trans*- und der *gauche*₊- bzw. *gauche*₋-Konformation erklären lassen. Weiterhin erkennt man aus der Potentialenergie-Hyperfläche, daß die niedrigsten Potentialbarrieren für die Übergänge zwischen den *trans-gauche*₊-, *trans-gauche*₋-, *gauche*₊-*trans*- bzw. *gauche*₋-*trans*-Konformationen über die *trans-trans*-Konformation mit rund 17,0 kJ/mol bei Raumtemperatur übersprungen werden können. Dieser Wert liegt nur um rund 2,0 kJ/mol über den Rotationsbarrieren des eindimensionalen Rotationspotentials (Abbildung 3.3.) zwischen der *trans*- und der *gauche*₋- bzw. der *gauche*₊-Konformation. Aus Abbildung 3.9. ist zu erkennen, daß diese Potentialenergie-Hyperfläche fünf annähernd äquienergetische Potentialminima aufweist. Bei Raumtemperatur sollten mindestens diese fünf Potentialminima besetzt sein [1].

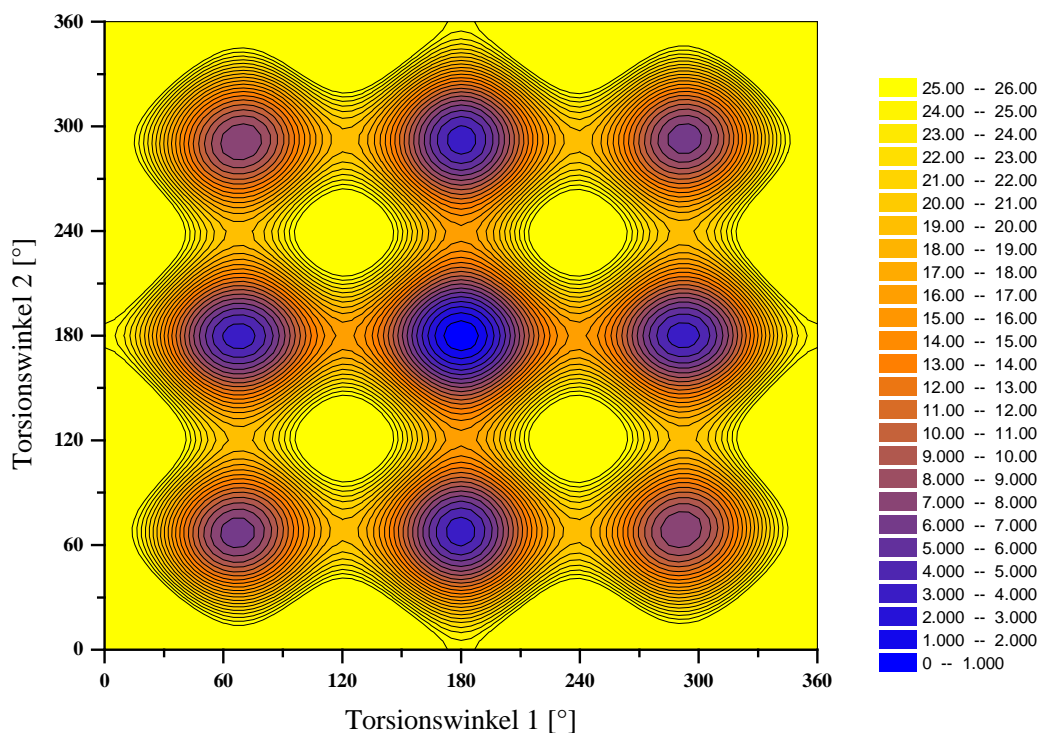


Abb. 3.9: Zweidimensionales Rotationspotential für Pentan
(Energien in kJ/mol)

Anhand der Äquipotentiallinien in Abbildung 3.9 kann ein Minimumspfad durch die Potentialenergie-Hyperfläche geführt werden, so daß für eine vollständige Rotation einer Bindung mindestens 25,0 kJ/mol aufzuwenden sind. Dieser Wert zeigt im Vergleich zur Rotationsbarriere des eindimensionalen Rotationspotentials des Butans denselben Wert.

3.1.3.2 2D-Rotationspotential Paraphenylen

Die Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials des para-Terphenyls mit Hilfe von Molekularmechanik-Simulationen führt zu der in Abbildung 3.10

dargestellten Potentialenergie-Hyperfläche. Die Ergebnisse von Molekularmechanik-Rechnungen mit dem Softwarepaket SYBYL [76] zu Polyparaphenyl-Oligomeren finden sich in [77].

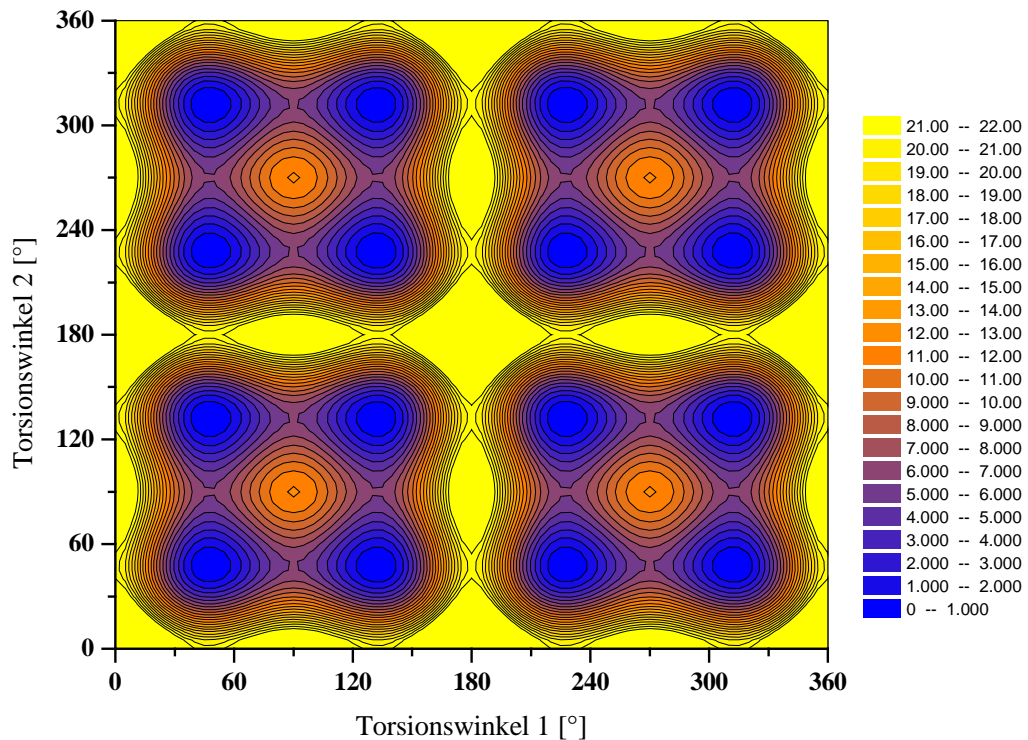


Abb. 3.10: Zweidimensionales Rotationspotential für para-Terphenyl
(Energien in kJ/mol)

Aus dieser symmetrischen Potentialenergie-Hyperfläche ist sehr gut zu erkennen, daß die koplanare Anordnung der Phenylringe ein Energiemaximum, d.h. eine Potentialbarriere, darstellt. Weiterhin ist aus den Äquienergieflächen ersichtlich, daß die einzelnen Bindungen zwischen den Monomeren über einen sehr weiten Bereich von 120° näherungsweise frei rotieren können. Die Potentialbarriere in diesem System entsteht durch sterische und starke elektronische Wechselwirkungen der Phenylringe. Die minimal aufzuwendende Energie für eine vollständige Rotation um eine Bindung zwischen zwei Phenylringen beträgt, ähnlich wie im Fall des Pentans, rund 22,0 kJ/mol.

Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die Tatsache, daß beide Bindungen im para-Terphenyl aufgrund des Bindungswinkels von 180° unabhängig voneinander sind.

3.1.3.3 2D-Rotationspotential Norbornan

Berechnet man das zweidimensionale Rotationspotential für das trimere Norbornan, findet man eine asymmetrische Potentialenergie-Hyperfläche (Abb. 3.11), die durch einige wenige energetisch bevorzugte Minima charakterisiert ist.

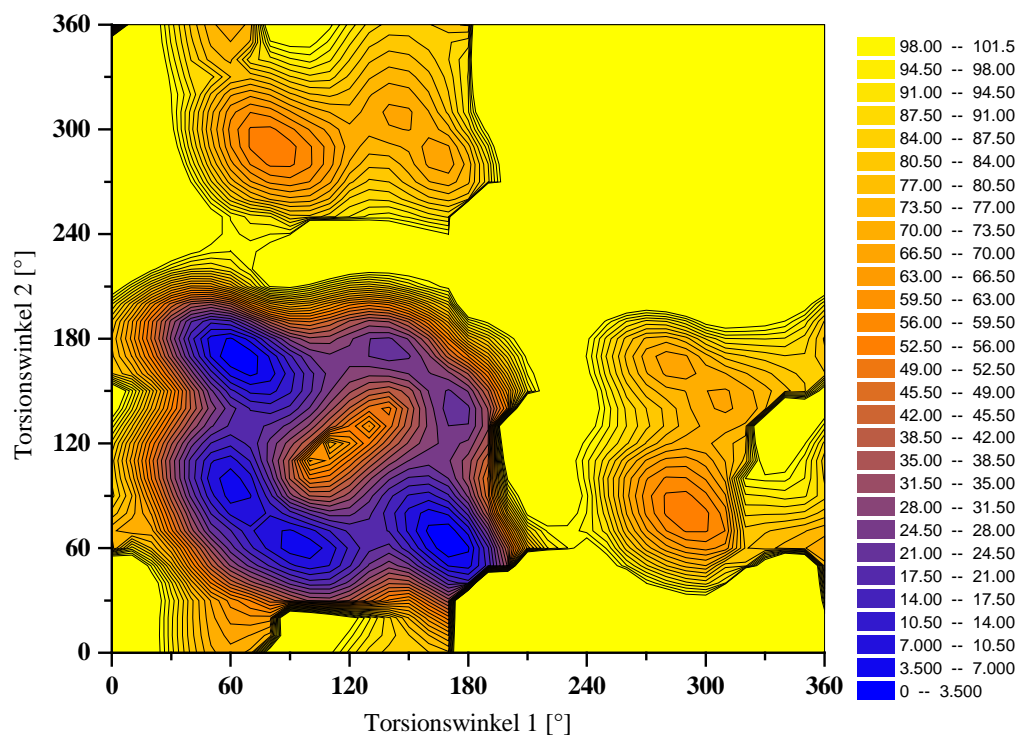


Abb. 3.11: Zweidimensionales Rotationspotential für trimers Norbornan
(Energien in kJ/mol)

Das zweidimensionale Rotationspotential des trimeren Norbornans zeigt, daß sich zwei der Potentialminima dieses Modellsystems durch die Kombination aus den Konformationen n_{min} und n_{min+} generieren lassen. Weiterhin treten vier zusätzliche Nebenminima auf, die sich nicht durch eine einfache Kombination der Minima des eindimensionalen Rotationspotentials erklären lassen. Der relative Energieunterschied zwischen den beiden niedrigsten Hauptminima und den vier Nebenminima beträgt 8,0 kJ/mol. Vielmehr führt der sterische Anspruch der Norbornan-Monomere zu zusätzlichen, energetisch bevorzugten Konformationen, was bei einer Vergrößerung des Systems zu einer komplexen mehrdimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche führt. In der Abbildung 3.11 erkennt man, daß sich alle Potentialminima auf der Potentialenergie-Hyperfläche in einem relativ kleinen, quadratischen Bereich mit einer Größe von jeweils 180° befinden. Die hohen Potentialbarrieren von mehr als 100,0 kJ/mol schränken die Beweglichkeit des trimeren Systems auf diesen schmalen Bereich ein. Die Potentialbarriere für einen Konformationsübergang durch vollständige Rotation ist beim Übergang vom eindimensionalen zum zweidimensionalen Rotationspotential von rund 50,0 kJ/mol auf über 100,0 kJ/mol angestiegen.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Betrachtungen ist, daß im trimeren Norbornan Nachbargruppeneffekte auftreten. Diese Nachbargruppeneffekte mit den jeweils übernächsten Monomeren verursachen im zweidimensionalen Rotationspotential hohe Potentialbarrieren. Es ist zu erwarten, daß die hohen Potentialbarrieren auf der n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche zu einem starren knäueelförmigen Kettengestalt führen.

Abbildung 3.12 zeigt einen schematischen Vergleich der Potentialenergie-Hyperflächen des Pentans und para-Terphenyls mit der des trimeren Norbornans. Bei der Darstellung wurde die Potentialenergie-Hyperfläche des trimeren Norbornans bei 26,0 kJ/mol geschnitten. Dies entspricht derjenigen Energie, die erforderlich ist, um beim Pentan und para-Terphenyl eine vollständige Rotation auszuführen.

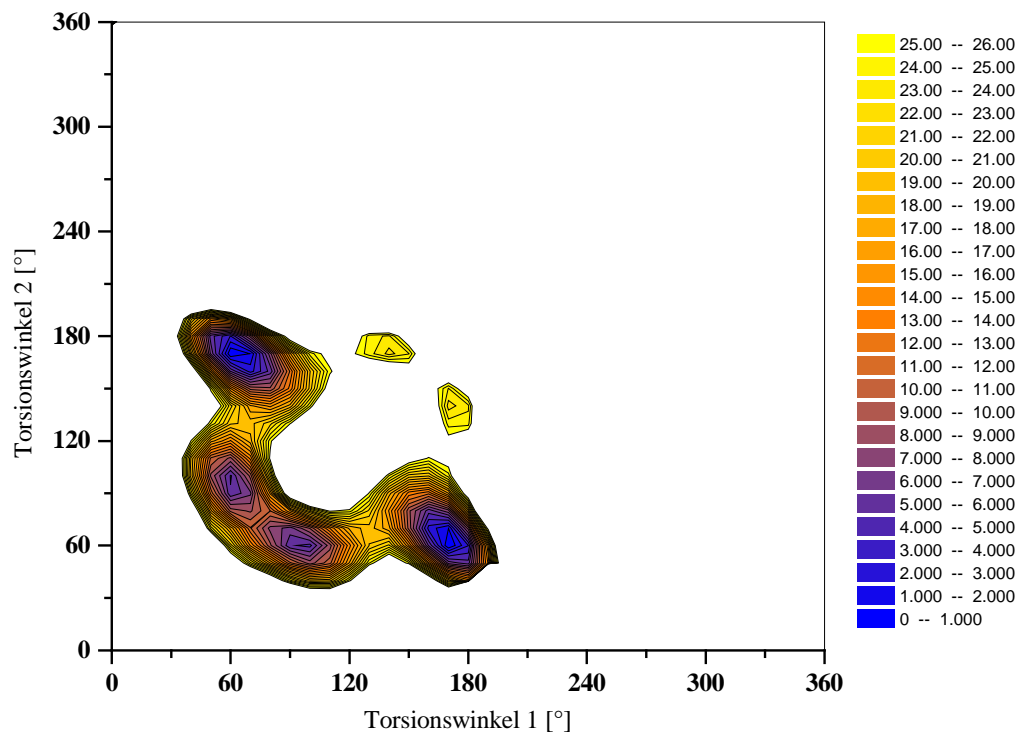


Abb. 3.12: Ausschnitt der Potentialenergie-Hyperfläche des trim. Norbornans mit Energien $\leq 26,0$ kJ/mol
(Energien in kJ/mol)

Abbildung 3.12 stellt demnach denjenigen Bereich der Potentialenergie-Hyperfläche des trimeren Norbornans dar, der ausgehend vom globalen Potentialminimum mit Energien von rund 26,0 kJ/mol erreicht werden kann. Dieser Bereich beträgt schätzungsweise 10 bis 15% der gesamten Potentialenergie-Hyperfläche des trimeren Norbornans.

3.2 Computersimulationen zur Konformation der Einzelkette im Vakuum

3.2.1 Molekulardynamik-Simulationen im Vakuum

Um den in Abschnitt 3.2.3.3 beobachteten Einfluß der Nachbargruppeneffekte auf die Gestalt einer langen Polymerkette zu untersuchen, wurden Molekulardynamik-Simulationen an Einzelketten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die verwendeten Polynorbornen-Ketten aus *cis-exo* verknüpften Monomeren besaßen einen Polymerisationsgrad 100.

Vor der Durchführung der eigentlichen Molekulardynamik-Simulationen wurden die Polymerketten mittels einer Kombination aus *Simulated Annealing* und Anwendung eines Minimierungsverfahrens hinsichtlich der potentiellen Energie optimiert. Das Verfahren des *Simulated Annealing* erlaubt es, durch wiederholtes Aufheizen und Abkühlen und anschließendem Minimieren einen weitaus größeren Teil des Konfigurationsraumes zu durchmustern als dies durch einfaches Minimieren zu erreichen wäre. Zur Minimierung der Polymerstruktur wurde ein *Conjugate Gradient*-Algorithmus verwendet. Die zunächst durchgeführte Molekularmechanik-Simulation zum Erreichen des Minimums der potentiellen Energie entspricht einer Temperatur von 0 K. Die Abnahme der o.g. Kettenparameter zu Beginn der Molekulardynamik-Simulation wird durch die zusätzlich kinetische Energie verursacht. Die bei der Simulation verwendete Temperatur von 300 K führt dazu, daß ein größerer Teil der *n*-dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche zugänglich wird.

Die Molekulardynamik-Simulationen an den Polynorbornenketten wurden im Vakuum durchgeführt, um ein schlechtes Lösemittel mit einer sehr niedrigen Dichte und einer sehr niedrigen Viskosität zu simulieren [78,79]. Durch die Simulationen unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen ist es möglich, innerhalb relativ kurzer Simulationszeit Bewegungen großer Kettenfragmente zu beobachten.

Die Auswertung der Molekulardynamik-Simulation zeigt, daß die Polynorbornenkette nicht kollabiert. Dies erkennt man in Abbildung 3.13 daran, daß der Kettenendenabstand R_E und der Gyrationradius R_G zwar 100 ps lang abnehmen, anschließend aber um Mittelwerte von rund 78,0 Å bzw. 33,0 Å fluktuieren.

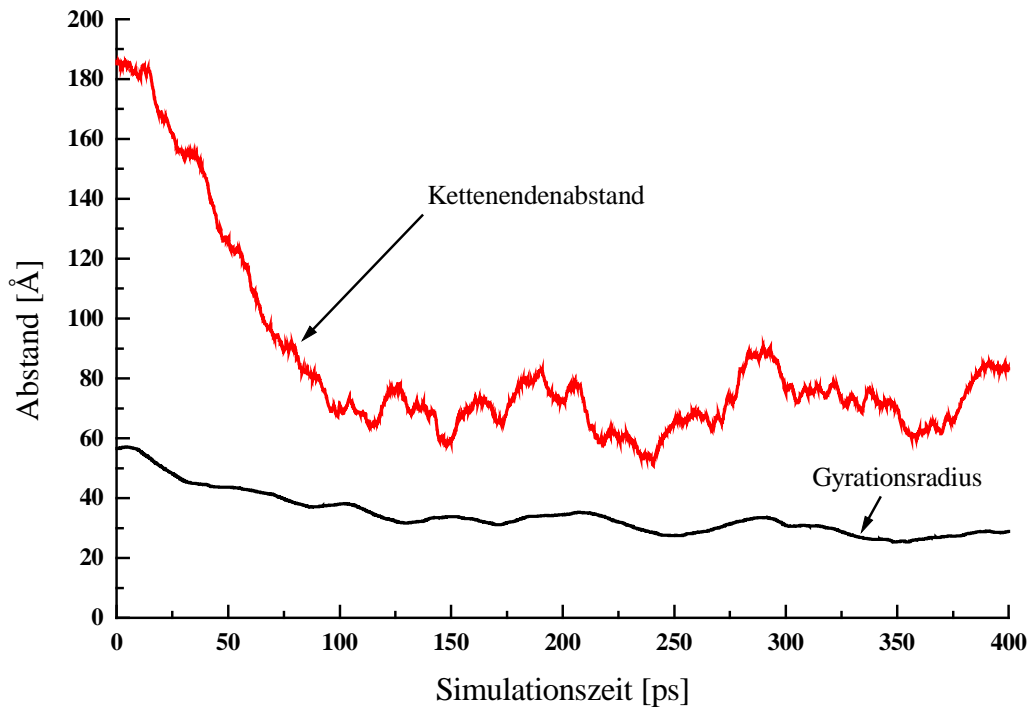


Abb. 3.13: Molekulardynamik-Simulation Polynorbornen bei 300 K (Einzelkette)

Untersucht man die Fluktuationen der beiden Kettenparameter in dem Intervall zwischen 150 und 350 ps, so erhält man für den Kettenendenabstand R_E 78,0 Å \pm 2,6 Å und für den Gyrationradius R_G 33,0 Å \pm 2,6 Å. Das Verhältnis von $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert einen Wert von 5,5. Das charakteristische Verhältnis C_{100} ergibt einen Wert von 8,2.

Wertet man eine Molekulardynamik-Simulation einer Polynorbornen-Einzelkette mit einem Polymerisationsgrad 100 aus, die bei 600 K durchgeführt wurde, findet man die

folgende zeitliche Entwicklung des Kettenendenabstandes R_E und Gyrationradius R_G , die in Abbildung 3.14 dargestellt ist.

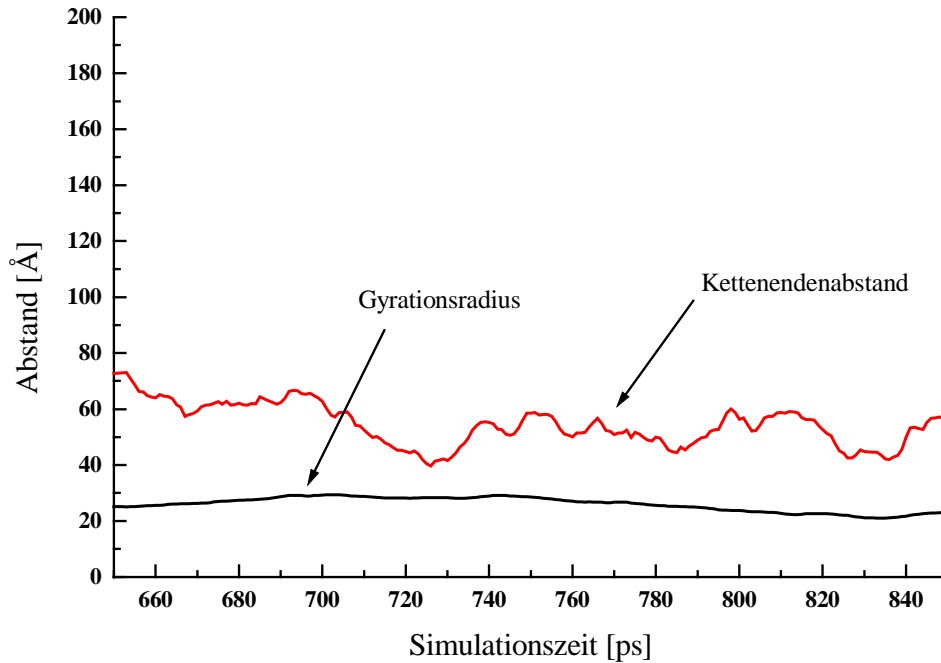


Abb. 3.14: Molekulardynamik-Simulation Polynorbornen bei 600 K (Einzelkette)

Das charakteristische Ergebnis dieser Molekulardynamik-Simulation ist, daß die Polynorbornenkette selbst bei höheren Temperaturen, wie etwa 600 K, nicht kollabiert, wohl aber enger wird. Die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Kettenendenabstandes R_E und des Gyrationradius R_G im Intervall zwischen 650 bis 850 ps in Abbildung 3.10. liefern $54,5 \text{ Å} \pm 7,5 \text{ Å}$ bzw. $25,9 \text{ Å} \pm 2,5 \text{ Å}$. Das dimensionslose Verhältnis $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ besitzt einen Wert von 4,6. Das charakteristische Verhältnis C_{100} berechnet sich zu einem Wert von 4,0.

Der Vergleich mit Ergebnissen von Molekulardynamik-Simulationen an flexiblen Polymerketten zeigt deutliche Unterschiede. Die Simulation einer Polyvinylchloridkette (PVC) von Mattice et al. [78] bei 300 K zeigt bereits nach 50 ps ein deutliches

Kollabieren der Polymerkette. Der Kettenendenabstand des Polymers mit einem Polymerisationsgrad von 100 fluktuiert um ungefähr 21 Å, der Gyrationradius um rund 13 Å. Das dimensionslose Verhältnis $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ besitzt einen Wert von 2,6.

Für die untersuchten Modellsysteme erhält man für die Korrelationen aus dem quadratischen Kettenendenabstand $\langle R_E^2 \rangle$ und quadratischen Gyrationradius $\langle R_G^2 \rangle$ die in Tabelle 3.3. aufgeführten Werte:

Tabelle 3.3. :

Korrelationen für das Verhältnis von $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$

Polymer	$\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$
Polyvinylchlorid (PVC), 100mer bei 300 K [69]	2,6
Polynorbornen (PN), 100mer bei 300 K	5,5
Polynorbornen (PN), 100mer bei 600 K	4,4

Die Werte für ideale Geometrien belaufen sich 2,0 für kollabierte Ketten, 6,0 für Gauß-Knäuel und 12,0 für starre Stäbchen [78].

Der Vergleich der Verhältnisse von $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ mit denen von flexiblen Ketten zeigt deutlich, daß Polynorbornene bei Raumtemperatur als relativ starre Knäuel vorliegen und daß bei Temperaturerhöhung nur ein schwacher Übergang zu einer stärker kollabierten Struktur zu beobachten ist.

Die zeitliche Entwicklung der Kettenkonformation, die aus der Molekulardynamik-Simulation von Polynorbornen erhalten wird, erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, da die ursprüngliche Kettengestalt erhalten bleibt und ein Kollaps dieser Polymerkette nicht stattfindet. Um die Ergebnisse hinsichtlich Kettenkonformation und

Kettengestalt des Polynorbornens zu überprüfen, wurden Monte Carlo-Simulationen zur Kettenkonformation eingesetzt.

3.2.2 Monte Carlo-Simulationen zur Kettenkonformation

Die Anwendung des Monte Carlo-Verfahrens zur Untersuchung der Konformation der Polynorbornenkette ermöglicht es, innerhalb kurzer Zeit ein relativ großes Ensemble von Polymerketten zu generieren. Im Gegensatz zum Molekulardynamik-Verfahren, das auf die Erzeugung des zeitlichen Mittels abzielt, ist mit der Monte Carlo-Methode das Zahlenmittel zugänglich [80,81].

In der *Rotational Isomeric State* (RIS)-Theorie wird jeder Bindung eines Moleküls ein diskreter Rotationszustand zugewiesen [1]. Die einzelnen Zustände werden aus den Potentialminima des Rotationspotentials abgeleitet. Die Theorie der rotationsisomeren Zustände ersetzt das kontinuierliche Rotationspotential durch eine Verteilung diskreter Rotationszustände. Die Grundlage für die Definition dieser diskreten Rotationszustände ist das Vorliegen von Rotationsbarrieren größer RT , bzw. 2,48 kJ/mol. Durch die Definition rotationsisomerer Zustände kann für das Polynorbornen eine Tabelle gekoppelter Rotationszustände aufgestellt werden, die es ermöglicht, hinreichend realistische Polymerketten aufzubauen. Durch dieses Vorgehen ist es möglich, die energetischen Unterschiede der einzelnen Minima aus dem zweidimensionalen Rotationspotential beim Aufbau der Polymerketten zu berücksichtigen. Mit Hilfe der Boltzmann-Beziehung werden die einzelnen Rotationszustände gewichtet und die statischen Potentialminima durch Fluktuationsbreiten an die berechneten Potentialverläufe aus ein- bzw. zweidimensionalen Rotationspotentialen angepaßt. Die Tabelle der gekoppelten rotationsisomeren Zustände berücksichtigt auf diese Weise die für das Polynorbornen charakteristischen Nachbargruppeneffekte.

Generiert man z.B. ein Ensemble aus 1000 Polynorbornenketten mit einem Molekulargewicht von 20.000 g/mol, so findet man bei Raumtemperatur am häufigsten

Polymerketten mit einem Gyrationradius von rund 60 Å, wie aus Abbildung 3.15 zu erkennen ist [82].

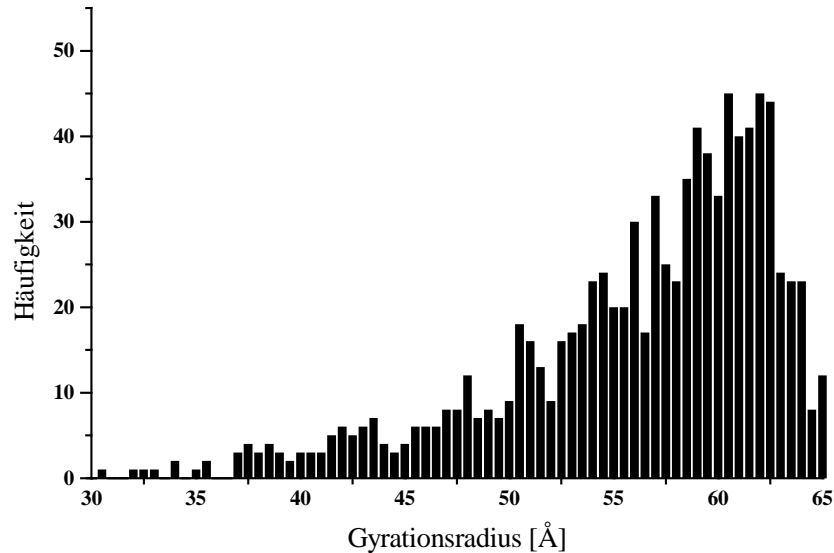


Abb. 3.15: Häufigkeitsverteilung des Gyrationradius von Polynorbornen (MC)

Aus der in Abbildung 3.15 dargestellte Häufigkeitsverteilung erhält man ein charakteristisches Verhältnis C_{200} von 12,1, was charakteristisch für semiflexible Polymerketten ist.

Der Vergleich der charakteristischen Verhältnisse aus Molekulardynamik- und Monte Carlo-Simulationen zeigen Werte von 8,2 bzw. 12,1. Die zahlenmäßigen Unterschiede sind auf das Versagen der Ergoden-Hypothese zurückzuführen. Dies ist für ein Einzelkettenglas im Sinne von *de Gennes* [4] durchaus verständlich, entspricht dies doch einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Das mit Hilfe der Molekulardynamik-Simulationen erzeugte Ensemble besitzt andere Eigenschaften als das mit Monte Carlo-Verfahren generierte Ensemble, d.h. Orts- bzw. Zahlenmittel können nicht mit dem Zeitmittel verglichen werden.

3.3 Molekulardynamik-Simulationen im kondensierten Zustand

Die räumliche Gestalt einer Polymerkette wird sowohl durch kurzreichweitige als auch durch langreichweitige Wechselwirkungen beeinflusst. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen entstehen zwischen Monomeren, die nur durch wenige Bindungen voneinander getrennt sind. Die langreichweitigen Volumeneffekte nehmen mit wachsender Kettenlänge stark zu, da es sich hierbei um Wechselwirkungen zwischen weiter entfernten Kettensegmenten handelt. Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden durch die Wechselwirkungen mit dem Lösemittel bzw. der Umgebung um die Kette ebenfalls stark beeinflusst [83]. Zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen dient das sogenannte Ausschlußvolumen, was den Unterschied zwischen der idealen und der realen Kettengestalt charakterisiert. Polymerketten nehmen im sog. Theta-Zustand eine ideale Konformation ein, da das ausgeschlossene Volumen in diesem ausgezeichneten Zustand Null wird. In diesem Zustand kompensieren sich gerade die repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen. Polymerketten können diesen Zustand sowohl in geeigneten Lösemitteln als auch in ihren Schmelzen annehmen [1].

Mittels geeigneter Molekulardynamik-Simulationsverfahren läßt sich der kondensierte Zustand von Polymeren durch Modellsysteme mit periodischen Randbedingungen nachbilden [84-88]. Bei diesen Computersimulationen wird eine sog. Polynorbornen-*Parent-Chain* von deren identischen Abbildern in allen Raumrichtungen umgeben.

Für diese Simulation wurde eine Polymerkette aus 100 Monomeren eingesetzt. Für die Zelle mit periodischen Randbedingungen wurde die experimentelle Dichte von $1,094 \text{ g/cm}^3$ [89] verwendet. Die Simulationszeit betrug 0,9 ns. Die Simulationsbedingungen mit konstantem Druck und konstanter Temperatur (NPT-Ensemble) wurden durch den Berendsen-Thermostat (sog. *T-Damping*) [57] realisiert. Bei dieser Simulation wurde ein externer Korrekturdruck zur Kompensation des Abschneidens der langreichweitigen Wechselwirkungen durch die Verwendung eines Cut-Offs eingesetzt [59].

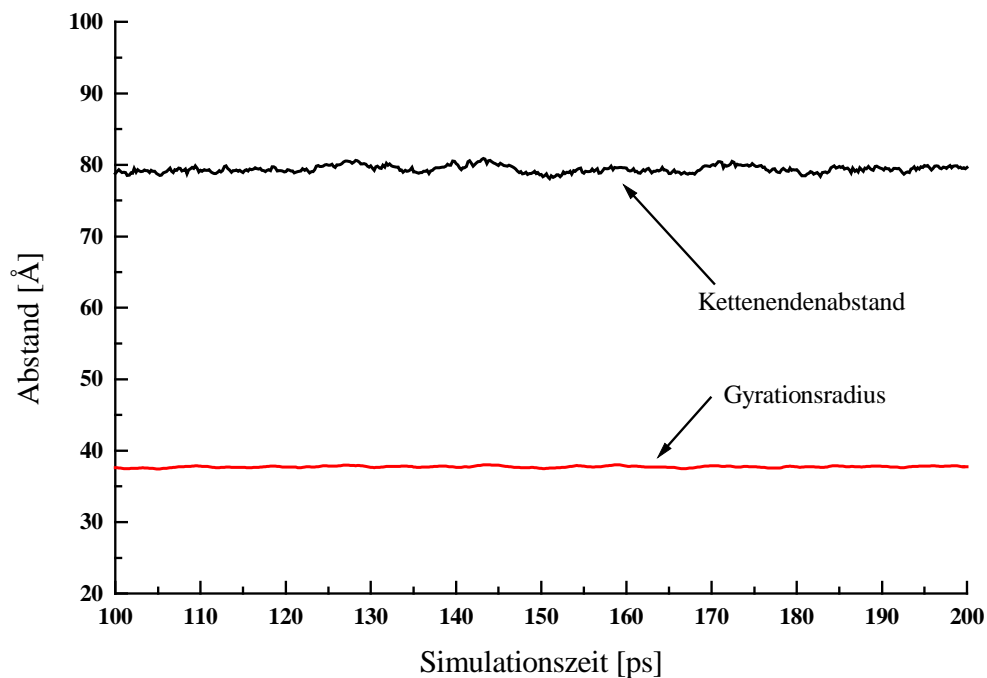


Abb. 3.16: Molekulardynamik-Simulation Polynorbornen im kondensierten Zustand (300 K)

Abbildung 3.16 zeigt die zeitliche Entwicklung des Kettenendenabstandes R_E und des Gyrationsradius R_G bei 300 K. Die Auswertung der Molekulardynamik-Simulation führt zu einem Kettenendenabstand von $79,4 \text{ Å} \pm 2,5 \text{ Å}$ bzw. zu einem Gyrationsradius von $37,7 \text{ Å} \pm 1,2 \text{ Å}$. Das Verhältnis aus $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert einen Wert von 4,5. Aus dieser Molekulardynamik-Simulation erhält man ein charakteristisches Verhältnis C_{100} von 8,4. Allgemein ist aus den Abbildungen 3.13 und 3.16 zu erkennen, daß die Fluktuationen der Polynorbornenkette im kondensierten Zustand wesentlich gedämpfter sind als bei der Molekulardynamik-Simulation der Einzelkette im Vakuum.

Führt man dieselbe Molekulardynamik-Simulationen im kondensierten Zustand bei 600 K durch, findet man die in Abbildung 3.17 dargestellte zeitliche Entwicklung des Kettenendenabstandes R_E und des Gyrationsradius R_G .

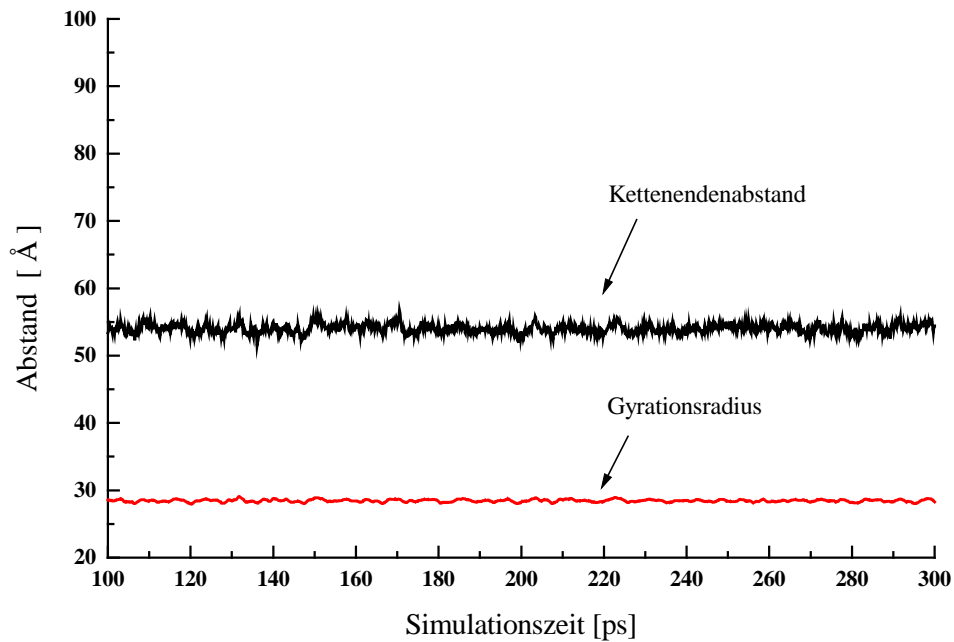


Abb. 3.17: Molekulardynamik-Simulation Polynorbornen im kondensierten Zustand (600 K)

Die Auswertung der Molekulardynamik-Simulation in Abbildung 3.17 liefert ein charakteristisches Verhältnis C_{100} von 4,1. Die Korrelation von $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert einen Wert von 3,9. Die Polymerkette zeigt infolge der höheren Temperatur im kondensierten Zustand wesentlich stärkere Fluktuationen als bei 300 K. Der Vergleich mit der Molekulardynamik-Simulation der Polynorbornen-Einzelkette bei 600 K im Vakuum (s. Abb. 3.14) zeigt deutlich geringere Fluktuationen des Kettenendenabstands R_E und des Gyrationsradius R_G . Das charakteristische Verhältnis C_{100} besitzt mit 4,1 näherungsweise denselben Wert wie für die Einzelkette im Vakuum bei 600 K. Das dimensionslose Verhältnis $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ ist im Vergleich zwischen der isolierten Kette und der Polymerkette in der Schmelze von 4,6 auf 3,9 abgesunken.

3.4 Experimentelle Untersuchungen zur Kettenkonformation

Die Computersimulationen zur Kettenkonformation des Polynorbornens haben gezeigt, daß sowohl Theta-Bedingungen (Simulation der Polymer-Schmelze) als auch ein schlechtes Lösemittel (Simulation im Vakuum) bei unterschiedliche Temperaturen zu ähnlichen Kettenkonformationen führen. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse aus den Computersimulationen zur Kettenkonformation wurde ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen vorgenommen. Die Bestimmung der Kettendimensionen erfolgte mittels Lichtstreu-Experimenten und viskosimetrischen Untersuchungen in sehr verdünnter Lösung.

3.4.1 Kettenkonformation aus Lichtstreu-Experimenten

Durch Lichtstreu-Experimente lassen sich Strukturen bis zur Größenordnung der halben Wellenlänge der verwendeten Strahlung bestimmen [90-92]. Die Bestimmung der Kettendimension von Makromolekülen basiert auf der Winkelabhängigkeit der Streustrahlung, die von den gelösten Makromolekülen hervorgerufen wird. Untersucht man die Teilchengometrie der Polynorbornene mit Hilfe von statischen und dynamischen Lichtstreu-Experimenten, findet man die in Tabelle 3.4 aufgeführten Verhältnisse von Gyrationradius R_G und hydrodynamischen Radius R_H .

Tabelle 3.4:

Ergebnisse der Lichtstreu-Experimente von Polynorbornenen [93]

Molekulargewicht M_w [g/mol]	R_G [nm]	R_h [nm]	$\sigma = R_G/R_H$
65.400	12,1	7,2	1,68
255.000	24,0	16,3	1,47
351.000	25,3	16,9	1,50
433.000	27,5	18,7	1,47

Aus dem Vergleich der gefundenen Werte für das Verhältnis von Gyrationradius R_G und hydrodynamischen Radius R_H mit denen für ideale Teilchengometrien in Tabelle 3.5 ist zu erkennen, daß die Polynorbornene in Lösung als Gauß-Knäuel vorliegen.

Tabelle 3.5:

Verhältnis von Gyrationradius R_G und hydrodynamischen Radius R_H für ideale Teilchengometrien

Teilchengometrie	$\sigma = R_G / R_H$
Kugel	0,75
Gauß-Knäuel	1,50
Stäbchen	2,00

3.4.2 Kettenkonformation aus viskosimetrischen Untersuchungen

Die Untersuchung der Kettengestalt mit Hilfe viskosimetrischer Messungen basiert auf der Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ definiert durch [83,91]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{(\eta_{rel} - 1)}{c} \right] \quad (3.1)$$

In Gleichung 3.1 bedeuten η_{rel} die relative Viskosität, d.h. das Verhältnis der Viskosität der Lösung zu der des reinen Lösemittels, und c die Konzentration in Masse je Volumeneinheit (g/dl). Für hinreichend lange Kettenmoleküle in stark verdünnten Lösungen läßt sich diese Gleichung näherungsweise durch die Mark-Houwink-Gleichung beschreiben.

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (3.2)$$

In Gleichung 3.2 steht α für den Mark-Houwink-Parameter. Die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen zur Bestimmung der Kettendimensionen in stark verdünnten Lösungen von Polynorbornenen sind in Tabelle 3.6 zusammengefaßt:

Tabelle 3.6:

Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen an Polynorbornenen [93]

Polymer	Lösemittel	Konz. in g/dl	α_{MH}
Polynorbornen	Chlorbenzol	$5,97 \cdot 10^{-4}$	0,560
Polynorbornen	Cyclohexan	$9,58 \cdot 10^{-4}$	0,510

Der Vergleich mit theoretischen Mark-Houwink-Parametern idealer Teilchengometrien in Tabelle 3.7 zeigt, daß Polynorbornene in verdünnter Lösung als Gauß-Knäuel vorliegen.

Tabelle 3.7:

Theoretische Mark-Houwink-Parameter idealer Teilchengometrien

Teilchengometrie	α_{MN}
Kugel	0
Gauß-Knäuel	0,5
Stäbchen	2,0

Ein weiteres wichtiges Ergebnis aus den viskosimetrischen Untersuchungen ist die Tatsache, daß die Kettengestalt der Polynorbornene offensichtlich unabhängig von der Art des verwendeten Lösemittels ist. Bei den verwendeten Lösemitteln handelt es sich um Verbindungen mit signifikant unterschiedlichen Löslichkeitsparametern, wie aus Tabelle 3.8 zu erkennen ist.

Tabelle 3.8:

Löslichkeitsparameter der verwendeten Lösemittel [94]

Lösemittel	Löslichkeitsparameter δ [(cal/cm ³) ^{0.5}]
Chlorbenzol	9,5
Cyclohexan	8,2

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich Polynorbornen als Prototyp starrer Knäuel auch in Lösemitteln löst, deren Löslichkeitsparameter sich deutlich voneinander unterscheiden. Normalerweise wäre zu erwarten, daß die Polymerkette in einem der beiden verwendeten Lösemittel kollabiert bzw. expandiert. Die unterschiedlichen Löslichkeitsparameter der verwendeten Lösemittel signalisieren deutlich verschiedene Wechselwirkungen für die gelösten Polynorbornenketten. Durch diese Betrachtungen wird deutlich, daß die Kettenkonformation durch die individuelle Struktur der Polynorbornene nicht aber durch die Umgebung beeinflusst wird.

3.5 Zusammenfassung Kapitel 3

Das Norbornan erfüllt die in der Einleitung geforderten Kriterien an das Monomer hinsichtlich einer geeigneten Lage der Potentialminima im Rotationspotential und hinreichend hoher Rotationsbarrieren. Die Untersuchung der Kettenkonformation der Polynorbornene zeigt eine Reihe unerwarteter Ergebnisse.

Starre Knäuel bzw. das Polynorbornen besitzen aufgrund der hohen Potentialbarrieren im zweidimensionalen Rotationspotential eine sehr rauhe n-dimensionale Potentialenergie-Hyperfläche. Der dazugehörige Konfigurationsraum ist infolge der hohen Rotationsbarrieren mit den Verfahren der Molekularmechanik nur schwer zu durchmustern. Die Computersimulationen haben gezeigt, daß das Polynorbornen als Prototyp der starren Knäuel gelten kann. Die Kettengestalt wird von der Temperatur und der mikroskopischen Umgebung im Sinne von „guten“ und „schlechten“ Lösemitteln kaum beeinflusst. Monte Carlo-Simulationen haben gezeigt, daß Polynorbornene im Vakuum ein Knäuel bilden, aber im Gegensatz zu den flexiblen Ketten nicht kollabieren können.

Experimentelle Untersuchungen zur Kettengestalt zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Computersimulationen. Polynorbornene besitzen in Lösemitteln mit deutlich unterschiedlichen Löslichkeitsparametern immer dieselbe Gestalt eines Gauß-Knäuels: Die Kettengestalt der Polynorbornene ist unabhängig von der Art des verwendeten Lösemittels.

4 Lokale Kettendynamik starrer Knäuel

Dieses Kapitel wird sich mit der Untersuchung der dynamischen Eigenschaften starrer knäueelförmiger Polymere befassen. Im Vordergrund steht hierbei die lokale Kettendynamik starrer Knäuel. Zu diesem Zweck werden Molekulardynamik-Simulationen an Einzelketten im Vakuum und im kondensierten Zustand durchgeführt. Das Ziel der Untersuchungen an ausgewählten Modellsystemen ist es, die Temperaturabhängigkeit der lokalen Kettendynamik zu untersuchen und gegebenenfalls Rückschlüsse auf makroskopische Eigenschaften zu ziehen. Weiterhin soll in diesem Kapitel der Mechanismus der Glasumwandlung für starre Knäuel diskutiert werden.

4.1 Lokale Kettendynamik starrer Knäuel im Vakuum

Der kondensierte Zustand ist durch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten charakterisiert. Die Molekulardynamik-Simulationen zur lokalen Kettendynamik wurden im Vakuum durchgeführt, um eine schlechtes Lösemittel mit einer niedrigen Viskosität zu simulieren [78]. Die Komplexität des Problems erfordert die Auswahl eines geeigneten Modellsystems, daß einen sinnvollen Kompromiß zwischen der Systemgröße und dem Rechenaufwand darstellt [95]. Eine wesentliche Voraussetzung für Verwendbarkeit eines Modellsystems ist die Fähigkeit, die zu untersuchende Eigenschaften exakt reproduzieren zu können. Das verwendete Modell des Polynorbornens mit einem Polymerisationsgrad von 12 bietet eine Möglichkeit, die lokale Kettendynamik unter adäquater Berücksichtigung der Nachbargruppeneffekte hinreichend genau zu beschreiben.

Die Betrachtung der zentralen Torsion dieses Kettenfragments schließt, wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, die Wechselwirkungen mit jeweils 6 benachbarten Monomeren ein.

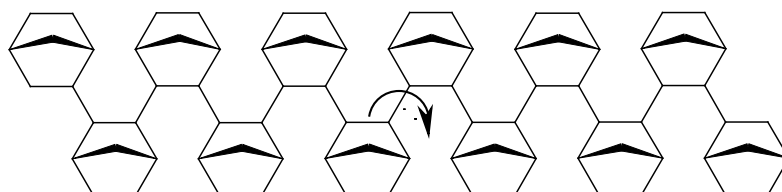


Abb. 4.1: Modellsystem für Molekulardynamik-Simulationen an 12er-Kette Polynorbornen

Durch die Beobachtung der Fluktuationen des mittleren Torsionswinkels mittels Molekulardynamik-Simulationen ist es möglich, den Einfluß der komplexen n -dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche des entsprechenden Modellsystems auf eine bestimmte Torsion zu untersuchen. Aus der Halbwertsbreite dieser Torsionswinkel-Fluktuationen läßt sich Breite der Potentialmulde abschätzen, die das dynamische Verhalten der Torsion beeinflusst. Durch die Bestimmung der Halbwertsbreite der Torsionswinkel-Fluktuationen als Funktion der Temperatur kann die Aufweitungstendenz der Potentialmulden untersucht werden. Hierbei werden die temperaturabhängigen Torsionswinkel-Fluktuationen gewissermaßen als Sonde für die Exploration der Potentialenergie-Hyperfläche verwendet.

Die Simulationszeit der einzelnen Molekulardynamik-Simulationen für jede Temperatur betrug 100 ps. Mögliche Partialladungen in den zu untersuchenden Modellsystemen wurden mit Hilfe des Gasteiger-Marsili-Verfahrens [66] berücksichtigt.

4.1.1 Kettengestalt und Fluktuationen (12er-Kette)

Um die lokale Kettendynamik des Polynorbornens besser bewerten zu können, wurden entsprechende Molekulardynamik-Simulationen an jeweils einem Modellsystem für flexible Polymere, (Polyvinylchlorid, PVC) und für starre stäbchenförmige Polymere, (Polyparaphenylene, PPP) durchgeführt.

4.1.1.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Für die Molekulardynamik-Simulationen einer flexiblen Ketten wurde eine Polyvinylchlorid-(PVC)-Einzelkette verwendet. Das untersuchte Modellsystem bestand aus 12 isotaktisch verknüpften Vinylchlorid-Einheiten. Während der Energieminimierung mittels des *Conjugate Gradient*-Algorithmus wurden die Partialladungen alle 50 Rechenschritte neu berechnet. Um die dynamischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Monomeren zu untersuchen, wurde der Torsionswinkel, der durch die beiden Chloratome einschließlich ihrer Kohlenstoffatome aufgespannt wird, als Beobachtungsgröße gewählt.

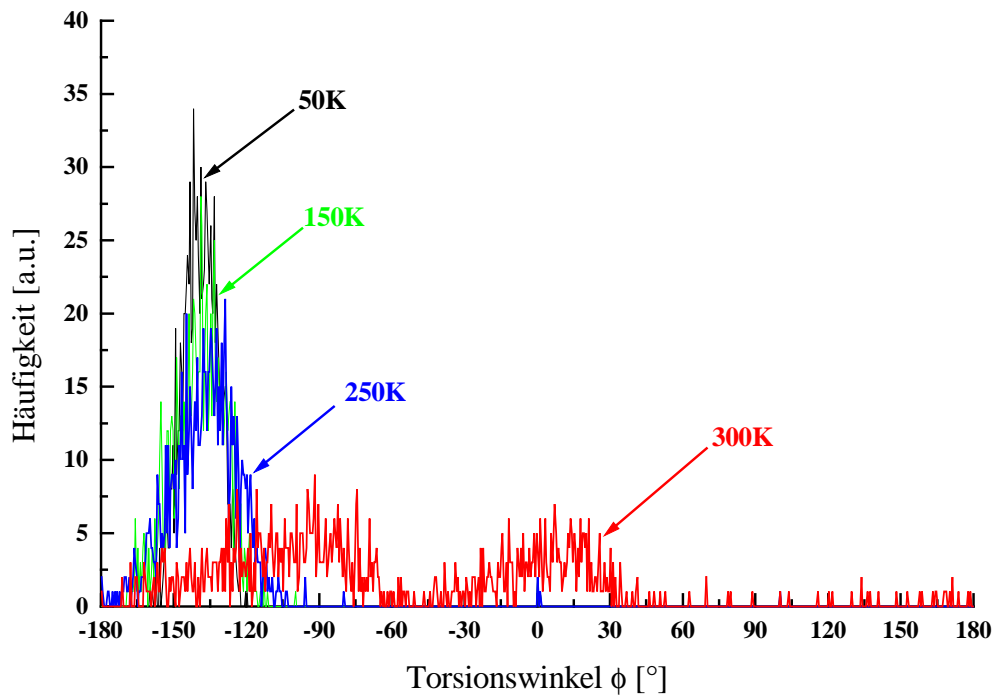


Abb. 4.2: Torsionswinkelfluktuationen der 12er Einzelkette (PVC)

In Abbildung 4.2 ist die Häufigkeit eines Torsionswinkels bei einer bestimmten Temperatur gegen den Torsionswinkel aufgetragen. Man erkennt, daß die virtuelle Torsion zwischen zwei Chloratomen in benachbarten Monomeren bereits bei sehr tiefen Temperaturen in einem Winkelbereich von 60° ungehindert drehbar ist. Ab 300 K ist der gesamte Winkelbereich zu beobachten, die Polymerketten sind uneingeschränkt beweglich. Die vollständige Rotation der beiden Chloratome um die virtuelle Torsion sollte aus diesem Grund kaum behindert sein.

Zur Quantifizierung der Schwankungsbreite des Torsionswinkels wurden die Torsionswinkel-Verteilungen um das Potentialminimum im Bereich von $\phi = -150^\circ$ durch Gauß-Funktionen angenähert. In Abbildung 4.3 wurde die Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen als Funktion der Temperatur aufgetragen.

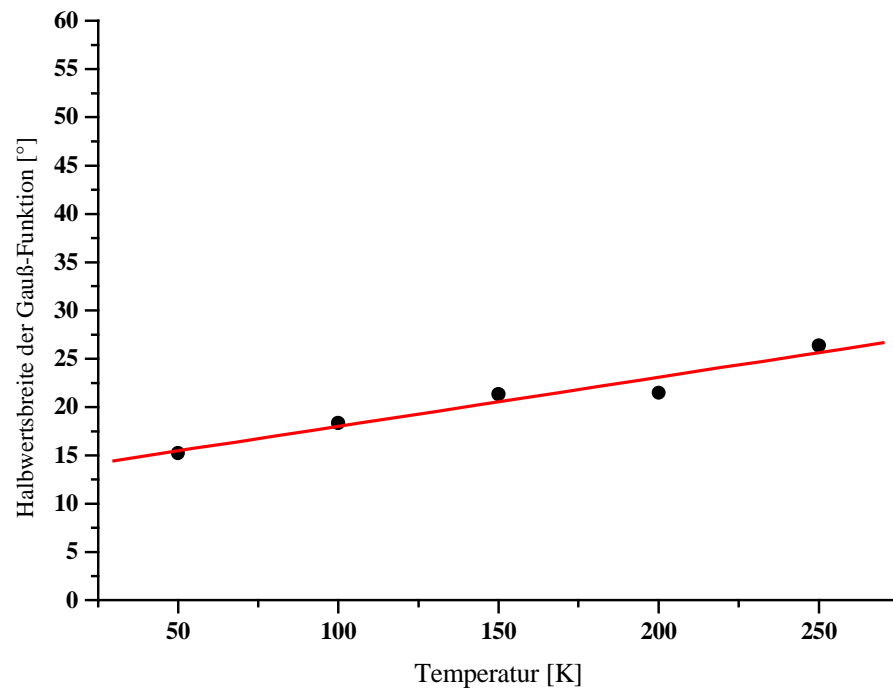


Abb. 4.3: Halbwertsbreiten der Gauß-Funktionen als Funktion der Temperatur (PVC)

Durch lineare Regression erhält man für die Region unterhalb von 300 K eine Steigung von $0,0508^{\circ}/\text{K} \pm 0,0081^{\circ}/\text{K}$. Der Achsenabschnitt beträgt $13,02 \pm 1,35$. Auf die Bedeutung der Steigung der Regressionsgerade und des Achsenabschnitts, der durch lineare Regression erhalten wurde, wird an späterer Stelle eingegangen.

4.1.1.2 Polyparaphenylene (PPP)

Das verwendete Modellsystem aus 12 para-verknüpften Phenyleneinheiten wurde mittels des *Conjugate Gradient*-Algorithmus und unter Berücksichtigung von Partialladungen mit Hilfe des Gasteiger-Schemas hinsichtlich der Energie minimiert.

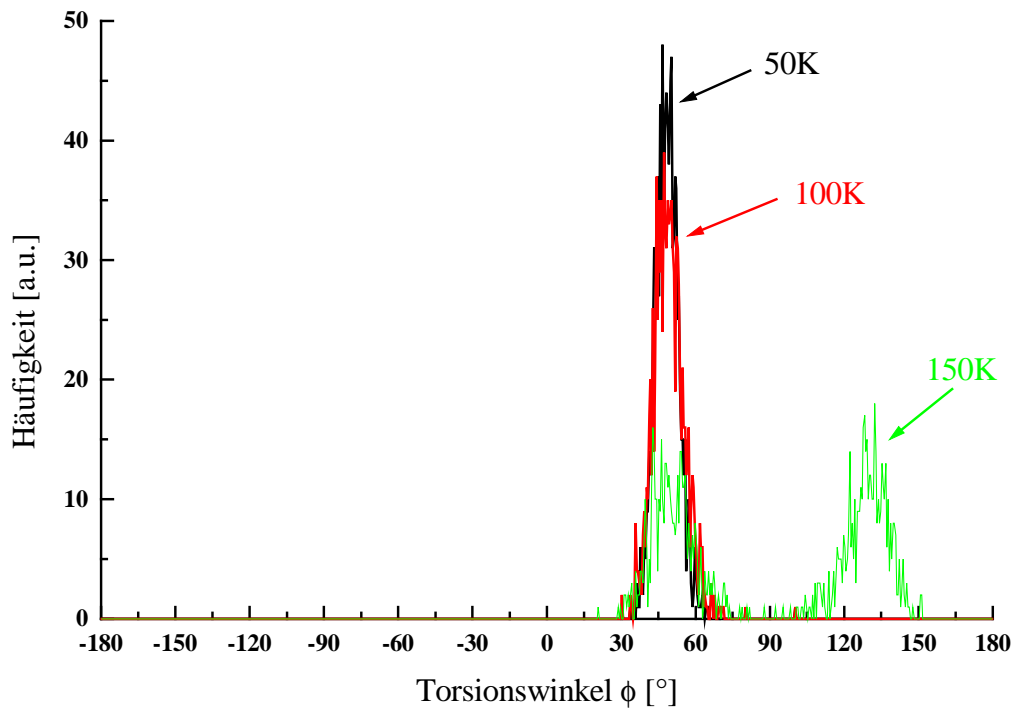


Abb. 4.4: Torsionswinkelfluktuationen der 12er Einzelkette (PPP)

Die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen am Polyparaphenylen (PPP) in Abbildung 4.4 zeigen, daß bei sehr niedrigen Temperaturen nur ein schmaler Winkelbereich zu beobachten ist. Ab einer Temperatur von 150 K tritt ein zweites diskretes Maximum auf. Die Rotationsbarriere unterhalb von 150 K wird durch eine Kombination aus elektronischen Wechselwirkungen des π -Elektronensystems und den sterischen Wechselwirkungen zwischen den ortho-ständigen Wasserstoffatomen der Phenylringe verursacht.

Zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften wurde wiederum die Schwankungsbreite der zentralen Torsion als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Verteilung der Torsionswinkel in Abbildung 4.4 wurde durch eine Gauß-Funktionen angenähert. Abbildung 4.5 zeigt die Auftragung der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur.

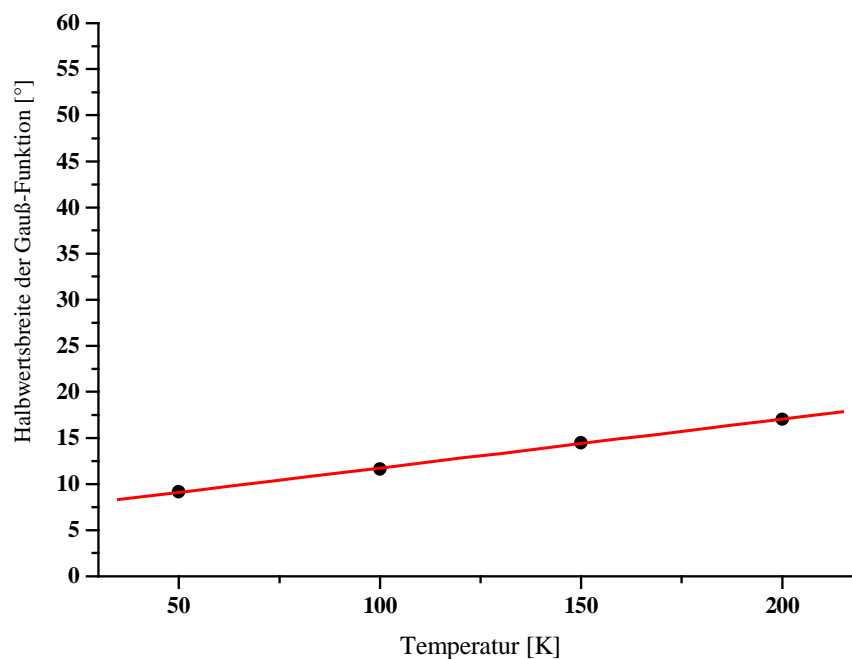


Abb. 4.5: Halbwertsbreiten der Gauß-Funktionen als Funktion der Temperatur (PPP)

Durch lineare Regression erhält man für Temperaturen unterhalb von 250 K eine Steigung von $0,065^{\circ}/\text{K} \pm 0,01^{\circ}/\text{K}$. Der Achsenabschnitt beträgt $5,88 \pm 1,52$.

4.1.1.3 Polynorbornen (PN)

Zur Durchführung der Molekulardynamik-Simulation an Polynorbornen wurde ein Modellsystem aus 12 *cis-exo*-verknüpften Norbornan-Einheiten verwendet.

In Abbildung 4.6 wurde die Häufigkeit eines Torsionswinkels bei verschiedenen Temperaturen gegen den Torsionswinkel aufgetragen. Bei sehr tiefen Temperaturen, wie etwa 50 K, ist nur ein sehr schmaler Winkelbereich zu beobachten. Bis 600 K tritt

lediglich eine Potentialverbreiterung auf. Erst oberhalb von 800 K wird ein zweiter diskreter Torsionswinkel-Bereich besetzt. Aus diesem Diagramm erkennt man, daß für dieses Modellsystem erst oberhalb 800 K Konformationsübergänge über Potentialbarrieren hinweg möglich sind.

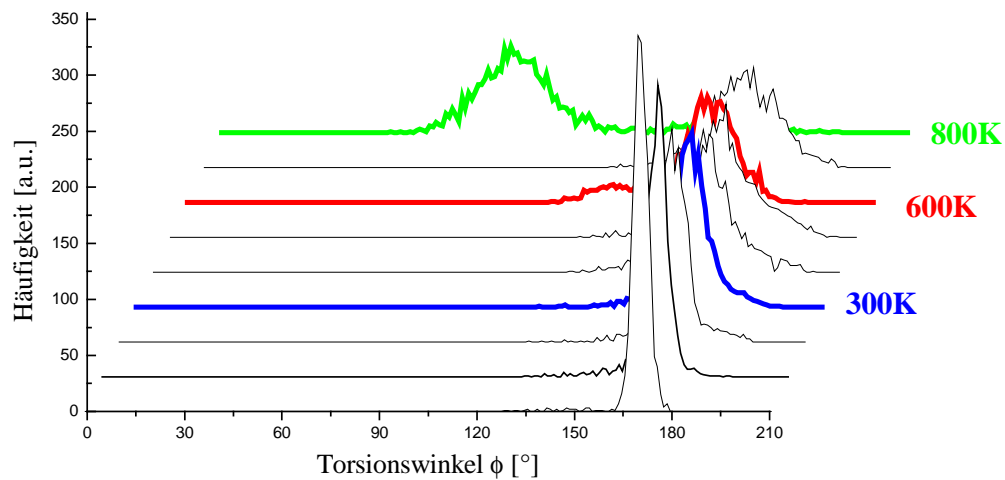


Abb. 4.6: Torsionswinkelfluktuationen der 12er Einzelkette (PN)

Zur Quantifizierung der Schwankungsbreite bzw. Fluktuationsbreite wurden die Torsionswinkel-Verteilungen durch Gauß-Funktionen genähert. In Abbildung 4.7 wurde die Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen als Funktion der Temperatur aufgetragen.

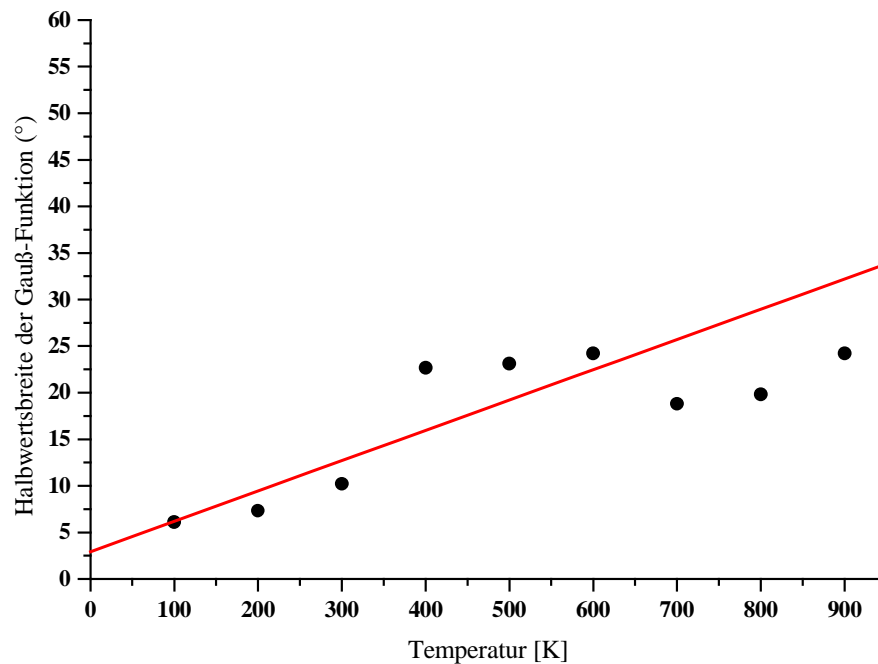


Abb. 4.7: Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur (PN, 12er Kette)

Lineare Regression liefert für das Polynorbornen eine Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von $0,033/\text{K} \pm 0,008^\circ/\text{K}$. Die Regressionsgerade besitzt einen Achsenabschnitt von $2,43^\circ \pm 0,65^\circ$.

Das Auftreten des zweiten Maximums der Torsionswinkel-Population kann mit Konformationsübergängen auf der n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche erklärt werden. Interpretiert man diese Konformationsübergänge auf mikroskopischem Niveau mit der makroskopischen Glasumwandlung, sollte für die Polynorbornen-Einzelkette eine Glastemperatur oberhalb von 400°C bzw. 800 K zu erwarten sein. *De Gennes* hat zur Beschreibung dieser Eigenschaft den Begriff der „Einzelketten-Glastemperatur“ geprägt [4]. Dieser Begriff basiert auf der Vorstellung, daß in einer rotationsbehinderten Polymer-Einzelkette unterhalb dieser „Einzelketten-Glastemperatur“ keinerlei Konformationsübergänge auftreten können. Unterhalb dieser Temperatur ist der

Rotationsfreiheitsgrad auf die Breite der Potentialsenke beschränkt. Die Konformation der Polymerkette ist in den Potentialminima „eingefroren“. Die zunehmende Beweglichkeit des einzelnen Kettenmoleküls bei steigender Temperatur ist in diesem Temperaturbereich auf zunehmende Torsionswinkel-Fluktuationen um den Mittelwert zurückzuführen.

Die lokale Kettendynamik des Polynorbornens wird durch das Auftreten hoher Rotationsbarrieren charakterisiert, die die einzelnen Minima auf der n-dimensionalen Energiehyperfläche voneinander trennen.

4.2 Kettendynamik starrer Knäuel im kondensierten Zustand

Der Vergleich der Ergebnisse von Molekulardynamik-Simulationen der Einzelkette im Vakuum mit denen von Molekulardynamik-Simulationen im kondensierten Zustand, sollte es ermöglichen, den Einfluß der Wechselwirkungen benachbarter Polymerketten auf die lokale Kettendynamik abzuschätzen.

4.2.1 Lokale Kettendynamik der 12er-Kette im kondensierten Zustand

Umgeben man das in Abschnitt 4.1.1.3. verwendete Modellsystem aus 12 *cis-exo*-verknüpften Norbornan-Einheiten in allen drei Raumrichtungen mit dessen identischen Abbildern, kann die lokale Kettendynamik im kondensierten Zustand untersucht werden. Die resultierende amorphe Zelle mit periodischen Randbedingungen und unter Berücksichtigung der experimentellen Dichte wurde zunächst hinsichtlich der Energie minimiert. Die Zellparameter waren variabel. Auf das Modellsystem wurde ein externer Korrekturdruck angelegt. Die Startstruktur für die Molekulardynamik-Simulation wurde durch wiederholtes *Simulated Annealing* und anschließendes Minimieren generiert. Die

Simulationszeit betrug für jede Temperatur 100 ps. Abbildung 4.8 zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Torsionswinkel-Fluktuationen im kondensierten Zustand wesentlich geringer ist als dies im Fall der Einzelkette beobachtet wurde.

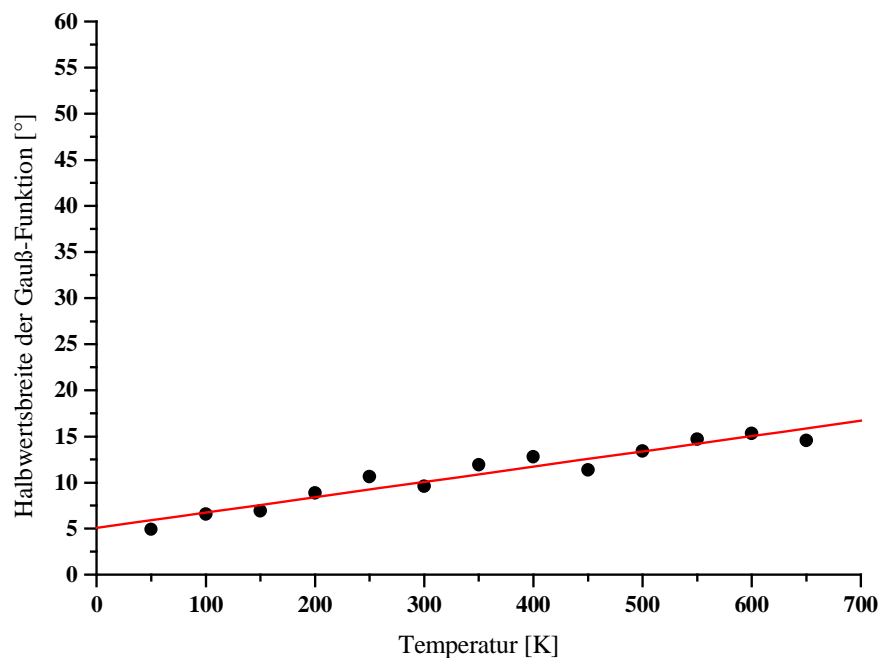


Abb. 4.8: Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur (PN, kondensierte Phase)

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite durch lineare Regression liefert einen Wert von $0,017^{\circ}/\text{K} \pm 0,0013^{\circ}/\text{K}$. Der Achsenabschnitt der Regressionsgerade beträgt $5,1^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$. Der Vergleich mit dem entsprechenden Wert für die Molekulardynamik-Simulation im Vakuum zeigt, daß die zusätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen im kondensierten Zustand zu einer weiteren Behinderung der Kettendynamik führen und der Einfluß der Temperatur auf die Potentialerweiterung um weitere 50 Prozent abnimmt. Die Steigung der Regressionsgeraden für den kondensierten Zustand beträgt nur noch die Hälfte derjenigen für die Einzelkette. Der Achsenabschnitt ist hingegen von $2,4^{\circ}$ auf $5,1^{\circ}$ angewachsen.

4.2.2 Auswertung der Torsionswinkel-Fluktuationen

Bei den vorausgegangenen Molekuldynamik-Simulationen wurde die Verbreiterung der Torsionswinkel um einen Mittelwert als Funktion der Temperatur untersucht. Zur Quantifizierung der Torsionswinkel-Fluktuationen wurde die Halbwertsbreite σ einer Gauß-förmigen Verteilung $f(x)$ (Gleichung 4.1) verwendet, die in die Häufigkeitsverteilung des Torsionswinkels gefittet wurde.

$$f(x) = \frac{A}{\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} + y_0 \quad (4.1)$$

In Gleichung 4.1 bezeichnet A die Fläche unterhalb der Gauß-Funktion, σ die Weite der Gauß-Funktion bei halber Höhe, x_0 das Zentrum des Peaks und y_0 den Offset von der Basislinie. Die Beobachtungen waren, daß die Halbwertsbreite σ linear mit der Temperatur ansteigt und daß σ bei einer Temperatur $T = 0$ K einen endlichen Wert besitzt. Beide Beobachtungen sind überraschend.

Nach der statistischen Thermodynamik kann das Auftreten von Abweichungen x vom Mittelwert durch Gleichung 4.2 beschrieben werden [96,97]:

$$p(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (4.2)$$

Für die Mittelwerte von x gilt:

$$\langle x \rangle = 0 \quad (4.3)$$

$$\langle x^2 \rangle = \sigma^2 \quad (4.4)$$

Für das Schwankungsquadrat der Fluktuationen ergibt sich daraus:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2 \quad (4.5)$$

Nach der Fluktuationstheorie sollte das Schwankungsquadrat σ^2 linear mit der Temperatur T ansteigen. Die Temperaturabhängigkeit der Schwankungsbreite soll am Beispiel der Freien Energie V untersucht werden. Der Potentialverlauf soll hierbei dem eines harmonischen Oszillators entsprechen (s. Abbildung 3.8). Es gilt:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} D x^2 \quad (4.6)$$

Für das Schwankungsquadrat folgt hieraus:

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \propto \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)^{-1} kT \propto \frac{kT}{D} \quad (4.7)$$

Nach Gleichung 4.7 wäre zu erwarten, daß das Schwankungsquadrat σ^2 linear mit der Temperatur T ansteigt. Bei den Ergebnissen der Computersimulationen beobachtet man aber, daß die Schwankungsbreite σ der Fluktuation linear mit der Temperatur T , das Schwankungsquadrat σ^2 mit T^2 ansteigt.

Für den Potentialverlauf des harmonischen Oszillator bedeutet dies, daß die Krümmung des Potentials mit zunehmender Temperatur (Abbildung 4.9) geringer wird.

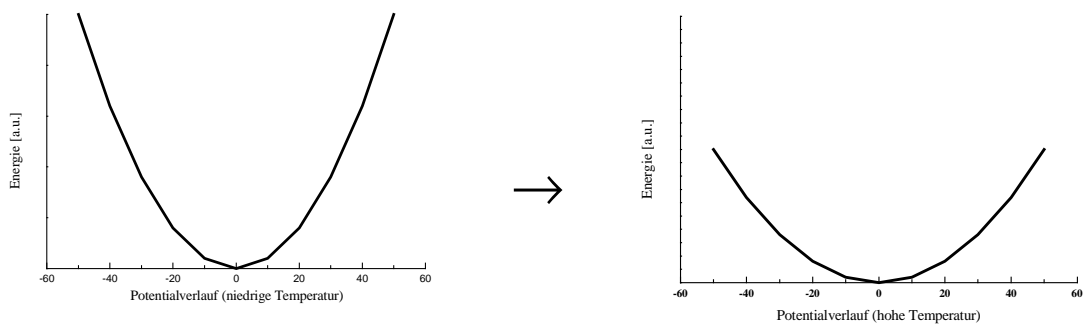


Abb. 4.9: Änderung der Potentialkrümmung mit zunehmender Temperatur

Das dynamische Verhalten wird nicht durch den Potentialverlauf des eindimensionalen Rotationspotentials sondern durch die n -dimensionale Potentialenergie-Hyperfläche charakterisiert. Diese komplexe Potentialenergie-Hyperfläche wird u.a. von allen im Modellsystem vorhandenen Torsionsfreiheitsgraden aufgespannt. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Schwankungsquadrates ist demnach ein Maß für die Aufweitungstendenz der Potentialmulde für den n -dimensionalen Fall, die für die verschiedenen Polymere deutlich verschieden ist.

Der Vergleich der Steigungen der Regressionsgeraden von Polyvinylchlorid (PVC), Polyparaphenylen (PPP) und Polynorbornen (PN) zeigt, daß die Aufweitungstendenz der Potentialmulden beim Polynorbornen am geringsten ist.

Die Achsenabschnitte der Regressionsgeraden zeigen bei Temperaturen von $T = 0$ K Schwankungsbreiten σ ungleich Null. Im quantenmechanischen Modell des harmonischen Oszillators findet man eine sogenannte Nullpunkts-Energie. Man erwartet für die Torsionswinkel-Fluktuationen endliche Werte bei einer Temperatur T von Null Kelvin. Dies trifft für Systeme, die gemäß der klassischen Mechanik behandelt werden nicht zu, es sei denn, das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Überträgt man diese Betrachtungen auf die Glasumwandlung amorpher Polymere, so bedeutet dies, daß die Polymerkette in einem Nicht-Gleichgewichtszustand eingefroren ist. Das System ist in einem kleinen Teilbereich des n -dimensionalen

Konfigurationsraums der unterkühlten Flüssigkeit hängengeblieben (Abbildung 4.10), die Fluktuationen bleiben endlich [98-100].

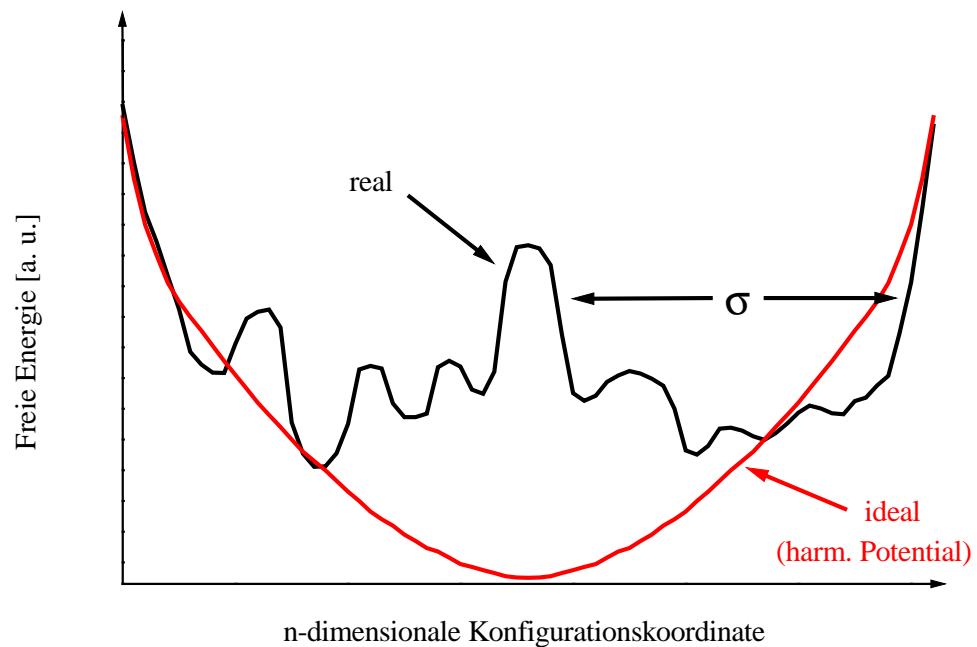


Abb. 4.10: Schematische Darstellung der Energiebarrieren im Nicht-Gleichgewichtszustand

Die gleichen Überlegungen gelten für Einzelketten bei tiefen Temperaturen. Die unterschiedlichen Achsenabschnitte spiegeln die Breite der Potentiale wider.

4.2.3 Molekulardynamik-Simulationen zur Glasumwandlung

Die physikalischen Eigenschaften amorpher glasartiger Polymere lassen sich durch die unterhalb der Glastemperatur eingefrorene Kettenkonformation charakterisieren. Die Verglasung ist durch eine extrem lange Relaxationszeit relativ zum Beobachtungszeitraum charakterisiert. *Boyd, Rigby* und *Roe* haben an einer Reihe polymerer Modellsysteme gezeigt, daß sich die temperaturabhängigen volumetrischen Eigenschaften amorpher Polymere durch Molekulardynamik-Simulationen (V-T-Simulationen) erfolgreich untersuchen lassen [101-103]. Voraussetzung für Molekulardynamik-Simulationen zur Glasumwandlung ist die Generierung eines NPT-Ensembles, d.h. eines Modellsystems unter konstantem Druck, konstanter Teilchenzahl und konstanter Temperatur. Kühlt man z.B. ein solches amorphes Modellsystem mit periodischen Randbedingungen unterhalb dessen experimentellen Glastemperatur ab, kann die spezifische Dichte des Modellsystems als Funktion der Temperatur beobachtet werden. Die Glasumwandlung ist im resultierenden V-T-Diagramm an einem Knick zu erkennen. Der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , der sich aus dem V-T-Diagramm als Geradensteigung ergibt, zeigt im Bereich der Glasumwandlung einen Sprung. Diese Simulationsmethode ist mit dem experimentellen Verfahren der Dilatometrie, d.h. Bestimmung des Volumens als Funktion der Temperatur, zu vergleichen.

Zur Temperierung der amorphen Zelle mit periodischen Randbedingungen wurde bei der Simulationen der Berendsen-Thermostat verwendet. Das verwendete Modellsystem für Polynorbornen besaß einen Polymerisationsgrad von 100. Entscheidend bei der Durchführung dieser Molekulardynamik-Simulationen ist die Einhaltung der isobaren Simulationsbedingungen, was durch die Anwendung eines externen Korrekturdrucks realisiert wurde [59].

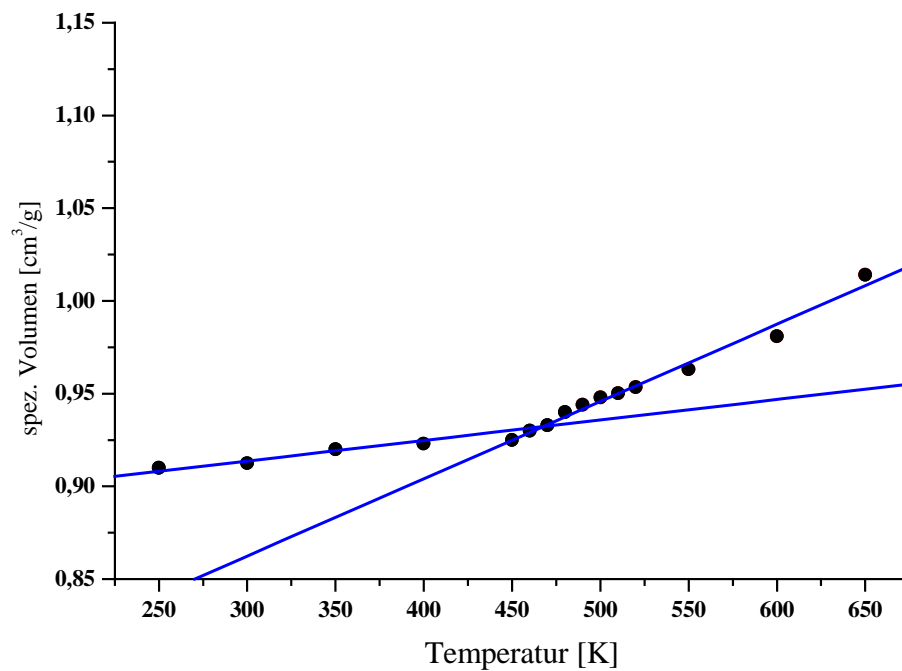


Abb. 4.11: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens aus Molekulardynamik-Simulation

Die Simulationszeit für jede Temperatur in Abbildung 4.11 betrug 500 ps. Vor jeder Simulation wurde das amorphe Modellsystem für 100 ps äquilibriert. Die Auswertung der Molekulardynamik-Simulationen liefert im Bereich von rund 220°C eine Diskontinuität der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens. Die Auswertung durch lineare Regression oberhalb und unterhalb dieser Diskontinuität liefert einen Schnittpunkt beider Regressionsgeraden bei 205°C. Der entsprechende thermische Ausdehnungskoeffizient α , der aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelt wurde, beträgt unterhalb der Glasstemperatur rund $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, oberhalb rund $7,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Der experimentelle thermische Ausdehnungskoeffizient α von Polyvinylchlorid (PVC) beträgt $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ unterhalb der Glasstemperatur und $17,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ darüber [104], für Polystyrol (PS) findet man $17,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ unterhalb von T_G und $51 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ darüber [105].

Der Vergleich des experimentellen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α oberhalb der Glas temperatur T_G besitzt in der Regel den doppelten bis dreifachen Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizient α unterhalb von T_G [106-109]. Derselbe Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für das Polynorbornen zeigt lediglich einen Anstieg von 50%. Diese niedrige Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Glasumwandlung nicht durch Konformationsübergänge hervorgerufen wird.

4.2.4 Experimentelle Bestimmung der Glasumwandlung

Die experimentelle Untersuchung der Glasumwandlung von Polynorbornen liefert mit Hilfe differentialkalorimetrischer Methoden eine Glas temperatur von 210°C [82]. Die Glasumwandlung ist durch eine sehr geringe Änderung der Wärmekapazität ΔC_p von rund 0,1J/gK charakterisiert, die Erklärung ist analog zum Fall der Ausdehnungskoeffizienten (s.o.).

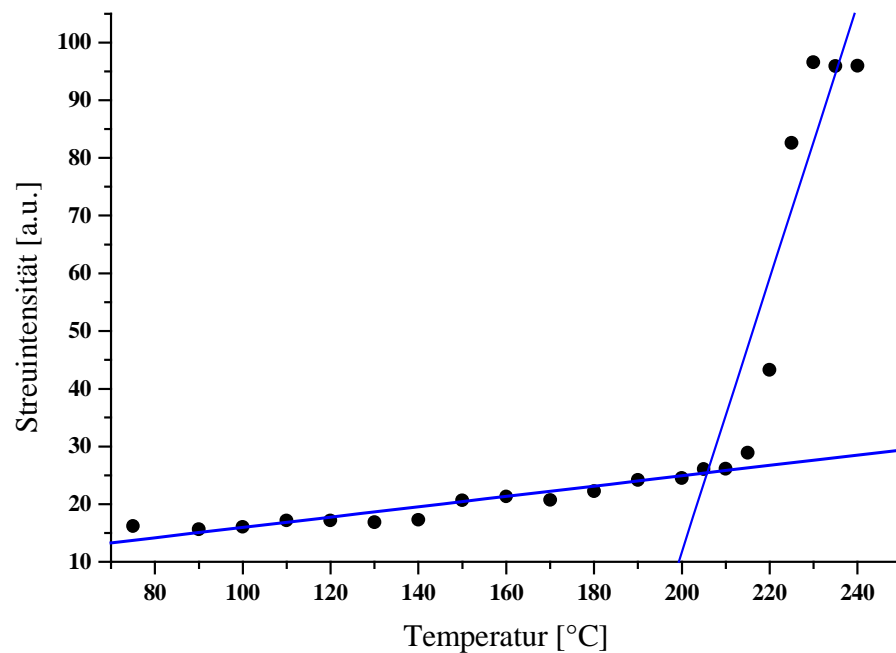


Abb. 4.12: Messung der Glas temperatur von Polynorbornen durch therm. Dichtefluktuationen (SAXS)

Die in Abbildung 4.12 dargestellte Bestimmung der Glastemperatur durch Messung der thermischen Dichtefluktuationen im Röntgenkleinwinkel-Experiment (SAXS) [100,110,111] liefert eine Glastemperatur von 205°C [82]. Die starke Zunahme der Streuintensität im Bereich der Glastemperatur wird durch die steigende mikroskopische Beweglichkeit der Polymerketten verursacht.

Die differentialkalorimetrische Bestimmung der Glastemperatur von Polynorbornen durch Goddall et al. bei B.F. Goodrich lieferte hingegen einen Wert von 370°C [112]. Die Polymere bei B.F. Goodrich wurden durch Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren dargestellt. Differentialkalorimetrische Untersuchungen von Kaminsky et al. haben bei Polynorbornen, das mit Hilfe von Zirkonocenen dargestellt wurde, ebenfalls sehr schwache Glasstufen bei rund 210°C ergeben [113].

4.3 Glasumwandlung starrer Knäuel

Die Glasumwandlung ist eine charakteristische Eigenschaft amorpher Materialien [2,92]. Hierbei handelt es sich um einen kinetisch bedingten Übergang von der Schmelze in einen unterkühlten, ungeordneten Zustand [98,114]. Die Glastemperatur ist von der thermischen Vorgeschichte des Materials abhängig und somit kein thermodynamischer Fixpunkt. Die eingeschränkte Beweglichkeit unterhalb der Glastemperatur wird wesentlich durch die Rotationsfreiheitsgrade des Polymerrückgrats beeinflusst [115]. Oberhalb der Glastemperatur sind Konformationsübergänge möglich.

Bei der Glasumwandlung tritt eine Veränderung in der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie auf, was sich z.B. mit Hilfe kalorimetrischer Verfahren experimentell beobachten läßt. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ist im Bereich der Glasumwandlung eine starke Abnahme des Elastizitätsmoduls zu beobachten [116].

Die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen aus Kapitel 4.1.1.3 zeigen, daß im Falle der Polynorbornen-Einzelkette im Vakuum ab einer Temperatur von 800 K ein zweites diskretes Maximum des zentralen Torsionswinkels zu beobachten ist. Interpretiert man dieses mikroskopische Phänomen mit der makroskopischen Glasumwandlung, d.h. mit Konformationsübergängen über Potentialbarrieren hinweg, so wäre für das Polynorbornen eine Glastemperatur oberhalb von 400°C zu erwarten. Der Vergleich mit der experimentellen Untersuchung der Glasumwandlung des Polynorbornens zeigt aber, daß die Glastemperatur im Bereich von 210°C beobachtet wird. Der experimentelle Befund steht scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den Molekulardynamik-Simulationen. Um den Mechanismus der Glasumwandlung bei starren Knäuel zu verstehen, ist es notwendig, zunächst den Mechanismus der Glasumwandlung für flexible Polymerketten zu diskutieren.

4.3.1 Mechanismus der Glasumwandlung bei flexiblen Polymeren

Der Glasübergang ist auf molekularer Ebene durch den Beginn der langreichweitigen Bewegungen der Polymerketten bedingt durch Konformationsänderungen gekennzeichnet [98,114]. Als Konsequenz der zunehmenden Beweglichkeit der Polymerketten wächst das freie Volumen, d.h. der den Polymersegmenten zur Verfügung stehende Raum, und damit letztendlich auch das spezifische Volumen am Glasübergang charakteristisch an.

Die Glasumwandlung tritt bei flexiblen Polymeren durch Konformationsübergänge über Potentialbarrieren hinweg auf. Abbildung 4.13 zeigt eine schematische Darstellung der Glasumwandlung bei flexiblen Ketten.

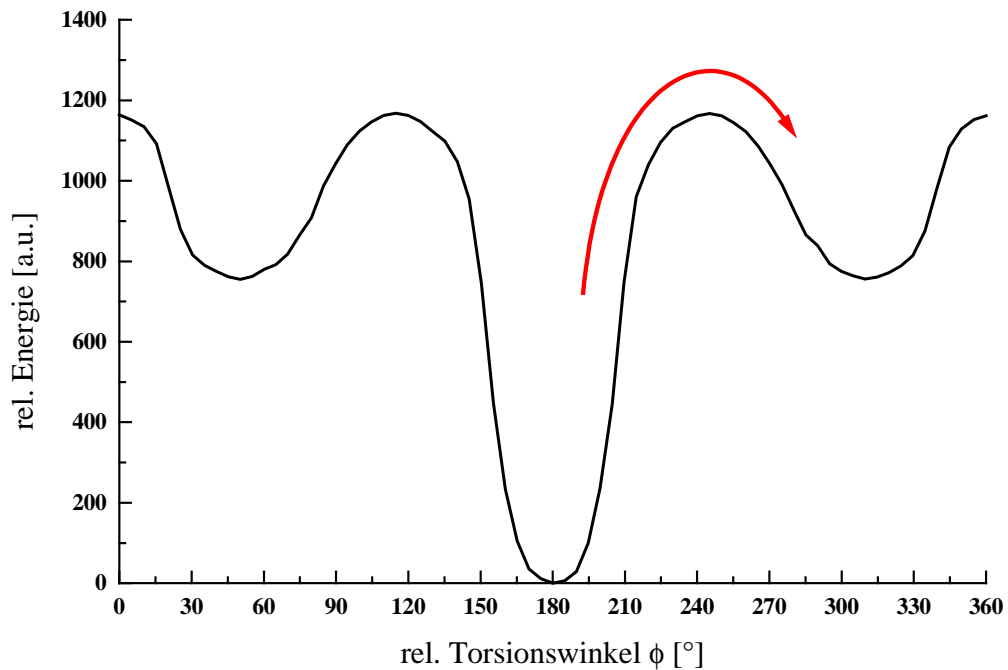


Abb. 4.13: Schematischer Glasübergang bei flexiblen Polymerketten

Aus Abbildung 4.13 geht hervor, daß die Glasumwandlung eines flexiblen Polymers auf mikroskopischer Ebene im wesentlichen durch das Überwinden der Potentialbarrieren hervorgerufen wird. Theoretische Untersuchungen zur Dynamik in Polymerketten [117-119] haben zu dem Ergebnis geführt, daß Konformationsübergänge zu den wichtigsten Torsionsbewegungen zu zählen sind. Experimentelle Untersuchungen zur Dynamik von Polymeren mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie von Spiess et al. haben gezeigt, daß Konformationsübergänge nicht isoliert, sondern stets, mehr oder weniger, gekoppelt mit Librationsbewegungen auftreten [120,121].

4.3.2 Mechanismus der Glasumwandlung bei starren Knäueln

Vergleicht man die experimentell beobachtete Glastemperatur des Polynorbornens mit den Ergebnissen der Molekulardynamik-Simulationen zur lokalen Kettendynamik, so findet man erst bei Temperaturen im Bereich von etwa 800 K Konformationsübergänge. Die Computersimulationen zur Untersuchung der Glasumwandlung zeigen eine Glastemperatur im Bereich von 210°C. Als Konsequenz dieser Resultate scheiden Konformationsübergänge als Ursache für die Glasumwandlung des Polynorbornens bei dieser Temperatur offensichtlich aus.

Theoretische Arbeiten von *Moro et al.* haben gezeigt, daß die Glasumwandlung von Polymeren nicht notwendigerweise mit dem Auftreten von Konformationsübergängen verknüpft sein müssen [122-126]. Grundlage dieses Mechanismus ist nicht der streng lokalisierte Konformationsübergang einer einzelnen Torsion sondern vielmehr das Auftreten kooperativer Bewegungen von benachbarten Torsionen mit niedriger Amplitude. Die Annahme basiert auf dem in Abbildung 4.14 dargestellten Modell der starren Rotorkette, deren starre Monomere eine Behinderung für die Rotation um die gemeinsame Bindung besitzen.

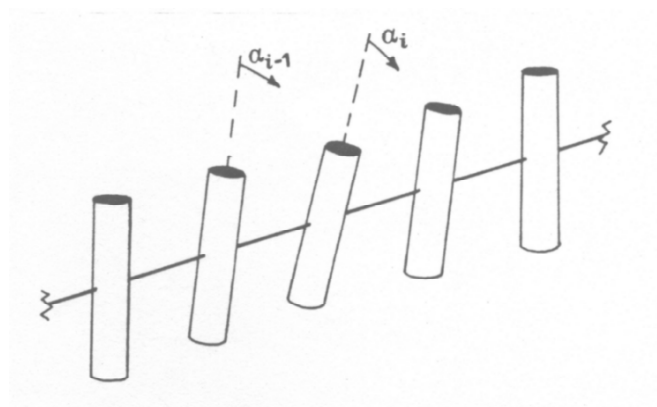


Abb. 4.14: Modell der starren Rotorkette

Für die Glasumwandlung starrer Knäuel bzw. des Polynorbornens ist aufgrund der Barrierenhöhe demnach ein Mechanismus zu erwarten, der nicht auf Konformationsübergängen basiert. Die Untersuchung der Potentialenergie-Hyperflächen mit unterschiedlichen theoretischen Verfahren liefert sehr hohe Potentialwälle um die Potentialminima. Es ist zu vermuten, daß die Glasumwandlung der starren Knäuel nach dem Mechanismus der gekoppelten Librationen verläuft.

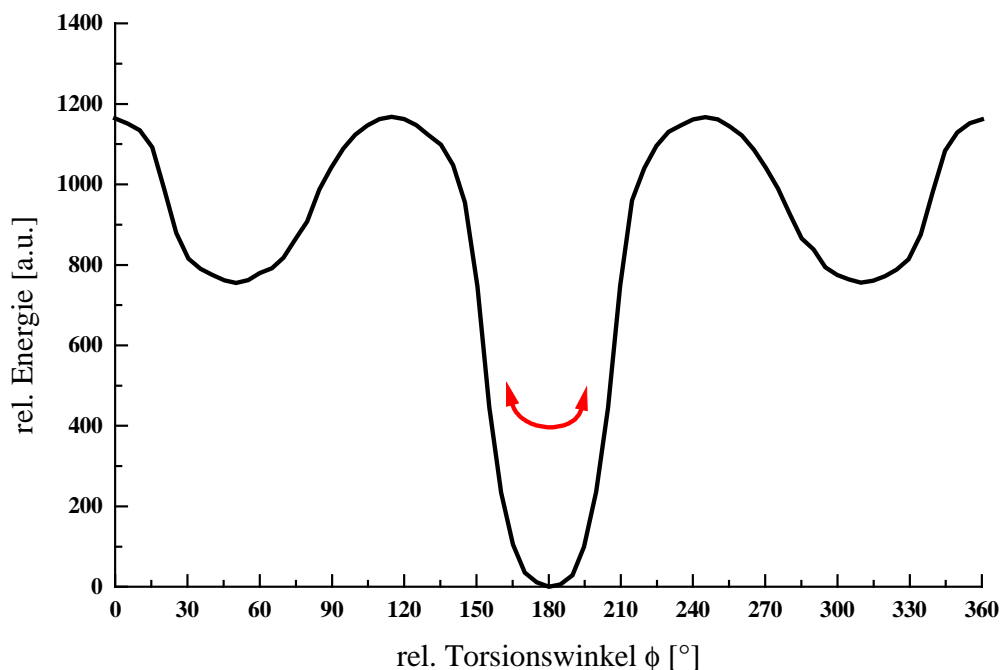


Abb. 4.15: Schematische Glasumwandlung bei starren Knäuelmolekülen

Abbildung 4.15 zeigt eine schematische Darstellung der lokalen Kettendynamik starrer Knäuel bei der Glasumwandlung. Der Pfeil in Abbildung 4.15 soll andeuten, daß die Beweglichkeit der Polymerkette auf der mikroskopischen Skala auf einen relativ schmalen Potentialbereich beschränkt ist.

Die Beweglichkeit der starren Knäuel auf der mesoskopischen Skala wird durch gekoppelte Librationen innerhalb der Potentialmulden mehrerer benachbarter Torsionen

realisiert. Durch diesen Mechanismus sind auch die Beobachtungen aus Molekulardynamik-Simulationen langer Polynorbornenketten zu erklären, bei denen große Fluktuationen der Kettenendenabstände und Gyrationenradien auftreten, ohne daß die Kette kollabiert oder diskrete Konformationsübergänge zu beobachten sind.

Logische Konsequenz ist, daß starre Knäuel, und damit auch das Polynorbornen, zwei Glasumwandlungen zeigen könnten. Die erste, deutlich schwächere Glasumwandlung würde bei niedrigen Temperaturen nach dem Mechanismus der gekoppelten Librationen erfolgen. Eine zweite Glasumwandlung könnte nach dem „konventionellen“ Mechanismus durch Konformationsübergänge über Potentialbarrieren hinweg bei höheren Temperaturen erfolgen. Dieser Glasübergang sollte aufgrund des anderen Mechanismus durch eine deutlich größere Änderung der Wärmekapazität und einer größeren Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α charakterisiert sein.

4.4 Makroskopische Beweglichkeit

Die Konformationsänderungen auf mikroskopischem Niveau im Bereich der makroskopischen Glasumwandlung führen gleichzeitig zu einer Erweichung des kondensierten Polymers. Verfolgt man diese makroskopische Erweichung mit Hilfe der Thermisch-Mechanischen Analyse (TMA), d.h. dem Eindringen einer Metallspitze in eine Polymerprobe, so zeigt sich in der Regel im Bereich der Glasumwandlung ein deutliches Eindringen der Metallspitze.

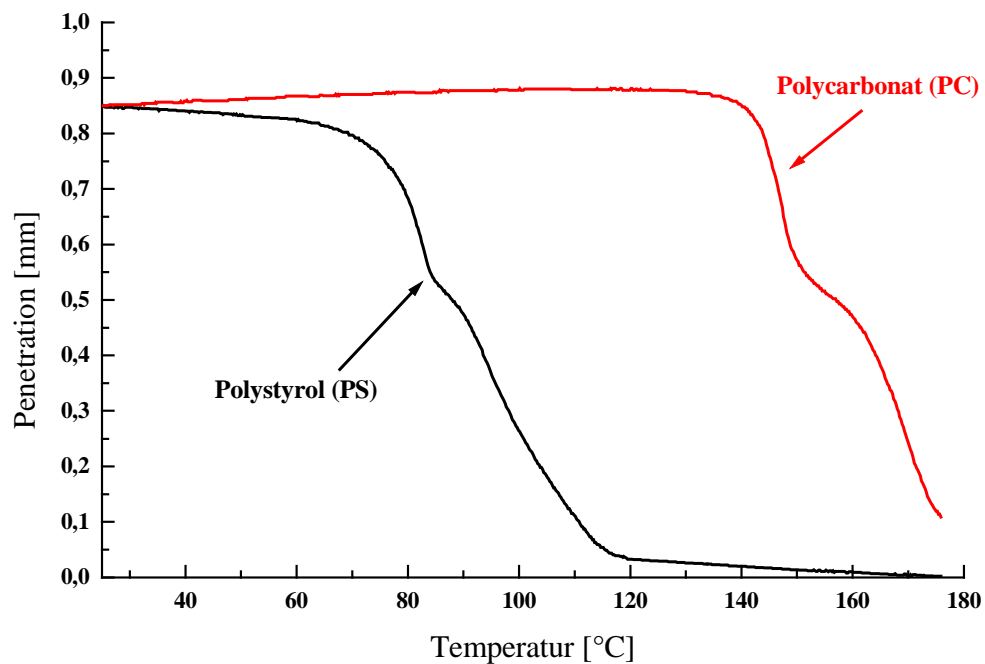


Abb. 4.16: Thermisch-Mechanische Analyse von Polystyrol und Polycarbonat (TMA)

Die Polycarbonat-Probe wie auch die Polystyrol-Probe zeigen im Temperaturbereich unterhalb deren Glasumwandlungs-Temperaturen von 150°C bzw. 105°C eine deutliche Erweichung. In Abbildung 4.16 ist dies an der deutlichen Penetration zu erkennen. Die beobachtete Erweichung wird durch Konformationsübergänge verursacht und entspricht somit dem bekannten Mechanismus der Glasumwandlung.

Vergleicht man das thermisch-mechanische Verhalten des Polynorbornens mit dem von Polycarbonat (PC) und Polystyrol (PS) aus Abbildung 4.16, so zeigen sich deutliche Unterschiede:

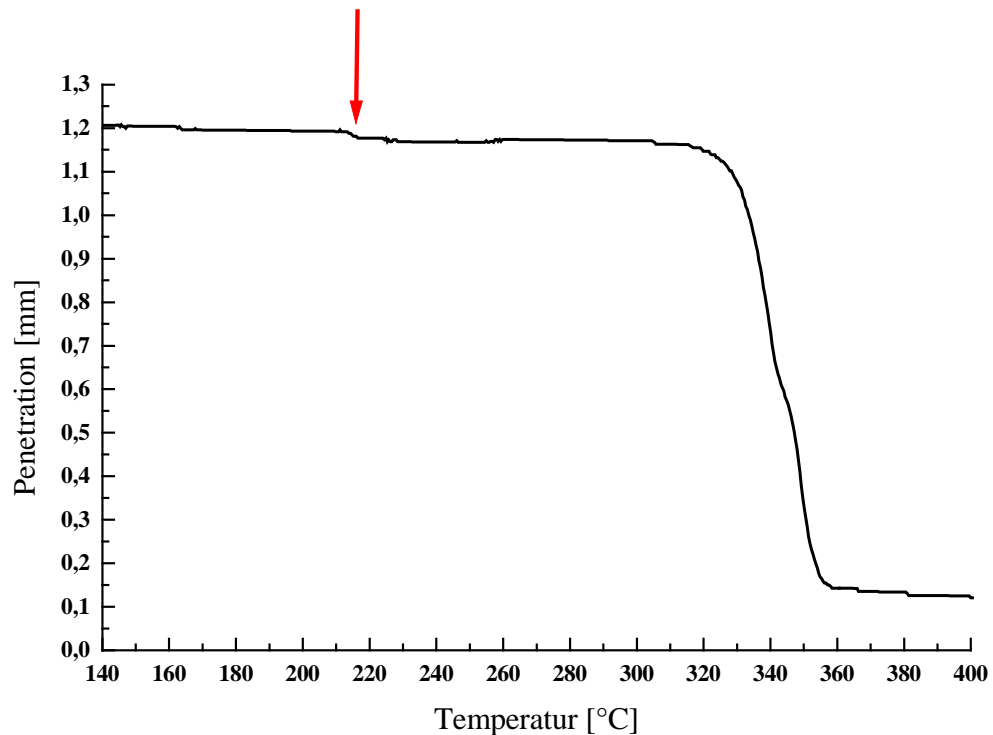


Abb. 4.17: Thermisch-Mechanische Analyse von Polynorbornen (TMA)

Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis der Thermisch-Mechanischen Analyse an einer Polynorbornen-Filmprobe. Man erkennt, daß im Bereich der kalorimetrischen Glasstufe bei 210°C lediglich ein sehr geringes Eindringen der Wolfram-Nadel in die Probe zu beobachten ist. Ein deutliche makroskopische Erweichung ist hingegen erst bei einer Temperatur oberhalb von 330°C zu beobachten, was vermutlich durch den Abbau der Probe verursacht wird.

Dieses experimentelle Ergebnis bietet einen weiteren Hinweis darauf, daß die Glasumwandlung starrer Knäuel nach einem anderem Mechanismus verlaufen könnte. Es ist zu erwarten, daß das Polynorbornen, wie bereits erwähnt, bei höheren Temperaturen eine weitere Glasumwandlung bzw. Relaxation zeigt, die durch Konformationsübergänge verursacht wird.

4.5 Zusammenfassung Kapitel 4

Die Molekulardynamik-Simulationen zur lokalen Kettendynamik zeigen bei allen untersuchten Modellsystemen, daß die Fluktuationen der Torsionswinkel bei tiefen Temperaturen auf einen relativ schmalen Bereich beschränkt sind. Die einzelnen Polymerketten unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der Schwankungen der Torsionswinkel fluktuationen und in der Temperatur, bei der das Auftreten eines zweiten diskreten Maximums der Torsionswinkelpopulation beobachtet wird. Das Schwankungsquadrat der Torsionswinkel fluktuationen ist ein Maß für die Breite des Potentials auf der n-dimensionalen Energie-Hyperfläche, in der sich die betrachtete Bindung befindet. Das Auftreten eines zweiten besetzten, diskreten Maximums erlaubt unter Berücksichtigung der Temperatur, bei der der Übergang auftritt, eine Abschätzung der Energie, die notwendig ist, um von einem Minimum auf der n-dimensionalen Energie-Hyperfläche in ein anderes Minimum zu gelangen. Polynorbornen besitzt im Vergleich zum Polyparaphenyl und zum Polyvinylchlorid die niedrigste Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite und die niedrigste Aufweitungstendenz der Potentialmulde.

Der in diesem Kapitel vorgestellte Mechanismus der gekoppelten Librationen für die Glasumwandlung bei starren Knäuel bietet eine Möglichkeit, die, auf den ersten Blick, widersprüchlichen Befunde bezüglich der experimentellen Glasumwandlungstemperaturen in Einklang zu bringen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Glasumwandlung der Polynorbornene und der Molekulardynamik-Simulationen zur lokalen Kettendynamik läßt die Spekulation über eine zweite Relaxation bzw. eine zweite Glasumwandlung zu.

Sollten starre Knäuel wie z.B. das Polynorbornen tatsächlich zwei Glasumwandlungen zeigen, ist zu vermuten, daß sich die sehr schwache, erste Glasstufe aufgrund ihrer geringen Änderung der Wärmekapazität ΔC_p nur äußerst schwer identifizieren läßt. Die zweite Glasstufe sollte aufgrund ihres Mechanismus und der damit verbundenen, besseren Dissipation der thermischen Energie mit einer wesentlich höheren Änderung der Wärmekapazität einhergehen.

5 Der kondensierte Zustand starrer Knäuel

Das folgende Kapitel wird sich mit der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit Hilfe von Experimenten und Computersimulationen beschäftigen. Ausgewählte makroskopische Eigenschaften des Polynorbornens, die mit der Kettenkonformation, den dynamischen Eigenschaften und den verschiedenen Wechselwirkungen verknüpft sind, sollen untersucht werden. Hierzu gehören die statischen strukturellen Eigenschaften des kondensierten Zustandes, die Untersuchung des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters, die Oberflächenenergie und die Permeationseigenschaften des Polynorbornens sowie eine Abschätzung der mechanischen Eigenschaften. Ein Ziel ist der Vergleich der Eigenschaften des Polynorbornens mit anderen flexiblen Polymeren.

5.1 Statische Eigenschaften im kondensierten Zustand

Die starre Kettenkonformation des Polynorbornens führt in Kombination mit der hohen Dichte zu einer besonderen Anordnung der Ketten im kondensierten Zustand. Frühere Untersuchungen zur Korrelation von molarem Volumen und Van-der-Waals-Volumen haben gezeigt, daß das Polynorbornen für dieses Verhältnis einen Wert von 1,43 besitzt [89]. Dieser Wert entspricht typischerweise kristallinen Polymeren [70]. Polynorbornen weist demnach also eine ungewöhnlich dichte Packung der Polymerketten im kondensierten Zustand auf. Zur Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften des unsubstituierten Polynorbornens wurden Röntgenstreu-Experimente durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese dichte Packung zu molekularen Überstrukturen führt.

Mit Hilfe von Röntgenweitwinkel-(WAXS) und Röntgenkleinwinkel-Streuung (SAXS) an ungetemperten und getemperten Pulverproben bzw. an Filmen wurden die statischen, strukturellen Eigenschaften des Polynorbornens charakterisiert.

5.1.1 Strukturelle Eigenschaften im kondensierten Zustand

5.1.1.1 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Strukturanalyse durch Röntgenweitwinkelstreuung ergab für das pulverförmige Polynorbornen vollständig amorphe Beugungsdiagramme. Auffällig für die erhaltenen Diffraktogramme ist das Auftreten zweier amorpher Halos. Abbildung 5.1 zeigt eine Auswahl von Streukurven für Polynorbornene, die typischerweise zwei breite amorphe Halos mit Intensitätsmaxima im Bereich von $2\Theta = 10^\circ$ und $2\Theta = 18^\circ$ besitzen. Diese Maxima lassen sich mit Hilfe der, für die Streuung an amorphen Festkörpern, modifizierten Bragg-Beziehung in Gleichung 5.1. intramolekularen Abständen von 6 Å bzw. 10 Å zuordnen.

$$r \approx \frac{5}{4} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (5.1)$$

In Gleichung 5.1 bezeichnet λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und Θ den Streuwinkel.

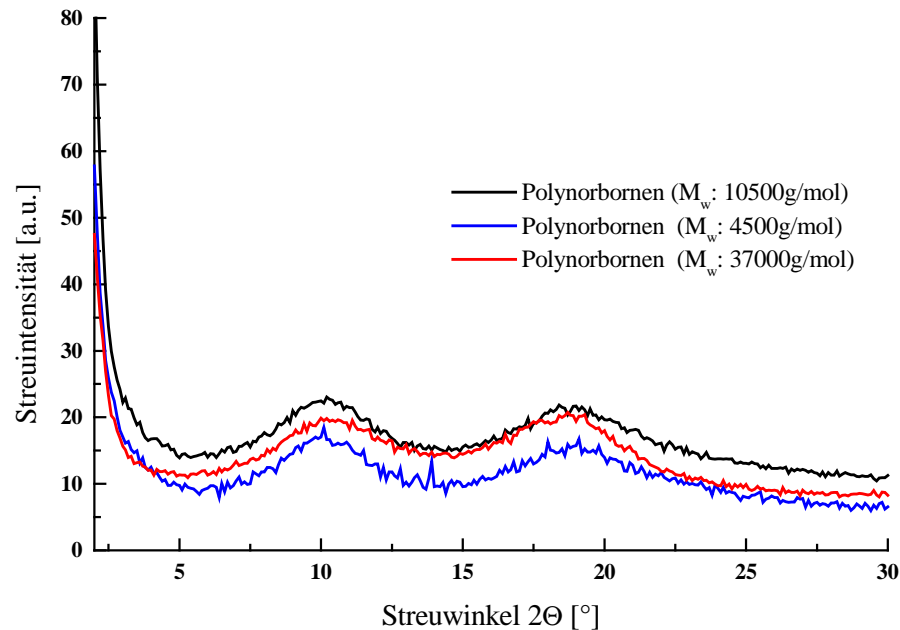


Abb. 5.1: Pulver-Diffraktogramme von Polynorbornenen (WAXS)

Durch längeres Tempern im Bereich unterhalb der Glas temperatur konnten bei pulverförmigen Polynorbornenproben keine Veränderungen des Ordnungszustands erzielt werden. Das Auftreten zweier amorpher Halos wird auch bei anderen Polymeren wie z.B. Poly- α -methylstyrol [127,128] beobachtet. Die beiden amorphen Halos im Röntgenweitwinkel-Streudiagramm in Abbildung 5.1 lassen sich durch den Vergleich mit Ergebnissen aus Computersimulationen intramolekularem Ursprung zuordnen [129,130].

Die Struktur eines Festkörpers läßt sich auf mikroskopischer Ebene mit Hilfe einer radialen Verteilungsfunktionen $g(\vec{r})$ beschreiben [2,7,11]. Diese Verteilungsfunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen bzw. ein Atom an einer Position \vec{r} zu finden. Die Verteilungsfunktion liefert die Summe aller interatomaren Abstände einer Struktur (Gleichung 5.2)

$$g(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}^1 - \vec{r}^{(i)}) \quad (5.2)$$

In Gleichung 5.2 bezeichnet N die Anzahl, $\vec{r}^{(i)}$ die Positionen der Teilchen und δ die atomaren Abstände. Dementsprechend liefert die atomare radiale Verteilungsfunktion Informationen über alle im System auftretenden interatomaren Abstände. Bei der Berechnung der elektronischen radialen Verteilungsfunktion erfolgt noch eine zusätzliche Gewichtung der Abstände mit der Elektronenzahldichte der jeweiligen Atome. Radiale Verteilungsfunktionen sind experimentell sowohl über Röntgenstreu-Experimente und Neutronenstreuung zugänglich [131,132].

Zur Untersuchung des Ursprungs der Streudiagramms des Röntgendiffraktogramms wurde die elektronische radiale Verteilungsfunktion (RDF) für ein periodisches Modellsystem des Polynorbornens berechnet und mit der experimentellen Streukurve verglichen.

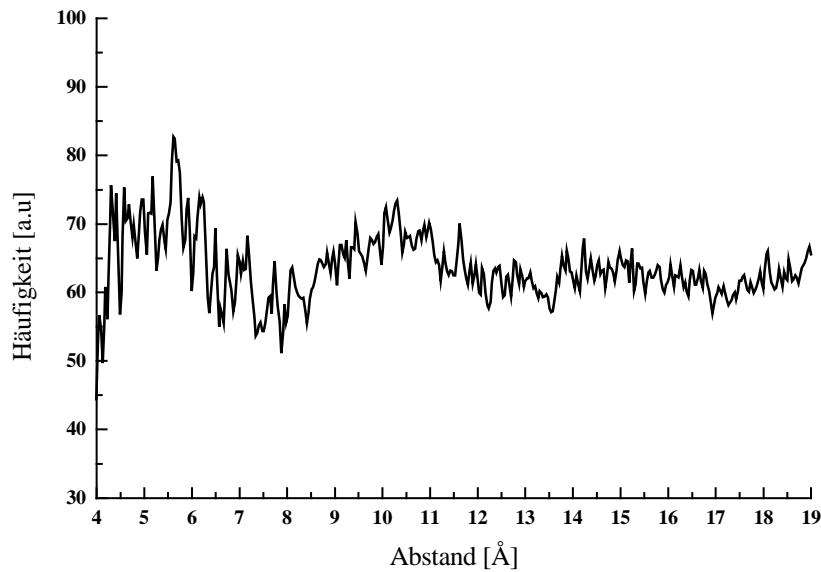


Abb. 5.2: Elektronische radiale Verteilungsfunktion (RDF) für Polynorbornen aus Simulation

Abbildung 5.2 zeigt die aus der Molekularmechanik-Simulation erhaltene elektronische radiale Verteilungsfunktion für das Polynorbornen. Diese radiale Verteilungsfunktion liefert die Verteilung der inter- und intramolekularen Abstände im System. Die beiden stärksten lokalen Maxima der radialen Verteilungsfunktion liefern Abstände im Bereich von rund 6 Å und 10 Å. Durch den Vergleich der elektronischen radialen Verteilungsfunktionen für eine Einzelkette und für den kondensierten Zustand konnten die Maxima intramolekularen Ursprungs zugewiesen werden. Im Bereich unterhalb von 2 Å findet man in der Verteilungsfunktion die atomaren Bindungslängen im Modellsystem. Die enge Packung der Polynorbornene führt also nicht zu einer besonderen Überstruktur, die sich in der Paarkorrelationsfunktion zeigt. Überstrukturen auf größeren Skalen sollten sich in der Röntgenkleinwinkel-Streuung (Partikelstreuung) zeigen.

5.1.1.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung wurde ein aus Lösung präparierter Polynorbornenfilm auf das Vorliegen von molekularen Überstrukturen untersucht. Die Dicke des verwendeten Polynorbornenfilmes, der aus 1,2-Dichlorbenzol präpariert wurde, betrug 1 mm.

Das Streudiagramm in Abbildung 5.3 liefert keine Hinweise auf eine supermolekulare Ordnung im Polynorbornenfilm.

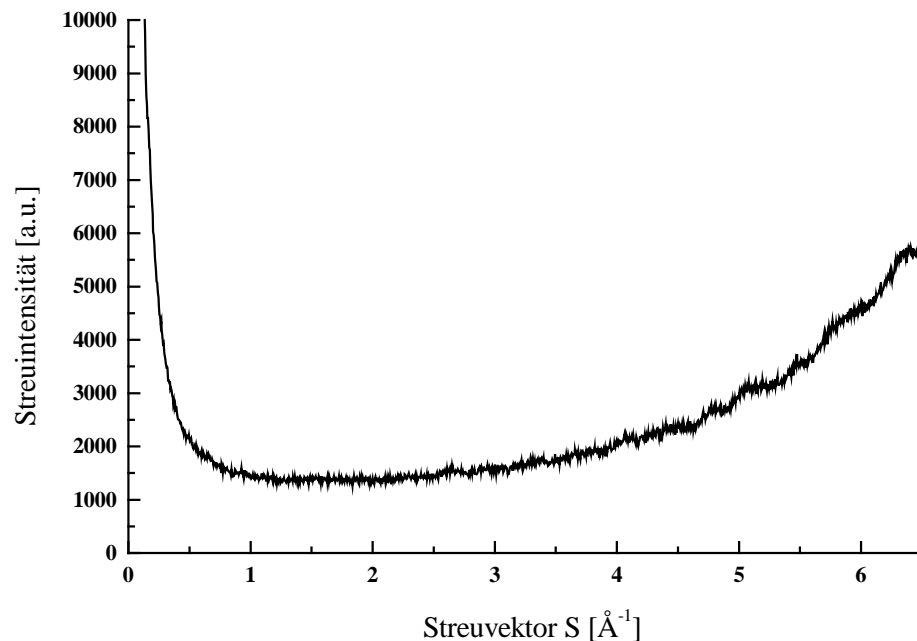


Abb. 5.3: Röntgenkleinwinkel-Diffraktogramm eines Polynorbornenfilms (SAXS)

Der Anstieg der Streuintensität bei sehr kleinem Streuwinkel ist auf den Abfall der Intensität des Primärstrahls zurückzuführen und der Anstieg der Streuintensität bei größerem Streuwinkel auf den ersten amorphen Halo im Diffraktogramm des Röntgenweitwinkel-Experiments (Abbildung 5.1).

5.2 Thermodynamische Eigenschaften im kondensierten Zustand

Zur Charakterisierung und Einordnung der thermodynamischen Eigenschaften im kondensierten Zustand soll das Polynorbornen mit einem rein aliphatischen Polymer, wie dem Polyethylen, und einem aromatischen Polymer, wie dem Polystyrol, verglichen werden. Zu diesem Zweck werden thermodynamische Kenngrößen wie der Hildebrandsche Löslichkeitsparameter δ und die Oberflächenenergie σ charakterisiert. Der Hildebrandsche Löslichkeitsparameter δ wird mit Hilfe von Computersimulationen

bestimmt werden während die Charakterisierung der Oberflächenenergie σ durch experimentelle Untersuchung erfolgt.

5.2.1 Hildebrandscher Löslichkeitsparameter

Der Lösungsprozeß eines amorphen Polymers in einem Lösemittel wird durch eine entsprechende Änderung der Freien Mischungsenergie ΔG_{mix} charakterisiert [92,96,133]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (5.3)$$

In Gleichung 5.3 ist ΔG_{mix} die Änderung der Freien Mischungsenergie, ΔH_{mix} die Änderung der Mischungsenthalpie und ΔS_{mix} die Änderung der Mischungsentropie bei der Mischung der Komponenten bei der absoluten Temperatur T . Tritt eine spontane Lösung der beiden Komponenten auf, besitzt die Freie Mischungsenergie ΔG_{mix} einen negativen Wert. Da das Lösen von hochmolekularen Polymerketten häufig nur mit einem geringen Anstieg der Entropie verbunden oder ΔS_{mix} gar negativ ist, spielt der enthalpische Anteil den entscheidenden Faktor für das Vorzeichen der Freien Mischungsenergie ΔG_{mix} . Zur Beschreibung der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} werden u.a. Löslichkeitsparameter verwendet. Die bei der Mischung eines binären Systems auftretende Mischungsenthalpie ΔH_{mix} kann im Rahmen der Hildebrand-Scott-Theorie durch die folgende Beziehung behandelt werden [134]:

$$\Delta H_{mix} = V_{mix} (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (5.4)$$

In Gleichung 5.4 steht V_{mix} für das Volumen der Mischung und ϕ_i ist der Molenbruch der i-ten Komponente. Der Hildebrandsche Löslichkeitsparameter δ einer Komponente bzw. eines Polymers gibt darüber Auskunft, in welchen Lösemittel sich diese Komponente löst.

Zur Bestimmung des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters δ ist es erforderlich, die Kohäsivenergiedichte E_{Coh} zu berechnen. Anschaulich repräsentiert die Kohäsivenergiedichte diejenige Energie, die aufzuwenden ist, um eine Polymerkette von dessen nächsten Nachbarn zu entfernen (Gleichung 5.5).

$$E_{Coh} = U_{intra} - U_{gesamt} \quad (5.5)$$

Mit experimentellen Verfahren kann der Löslichkeitsparameter δ über die Verdampfungsenthalpie erhalten werden. Polymere besitzen jedoch nur eine geringe Flüchtigkeit und bauen bereits vor Erreichen der Verdampfungstemperatur ab.

Die Löslichkeitsparameter von Polymeren lassen sich näherungsweise entweder über Inkrement-Verfahren [70] oder aus geeigneten Molekulardynamik-Simulationen [129,130] durch Anwendung der Gleichung 5.5 und 5.6 erhalten.

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{Coh}}{V_{mol}}} \quad (5.6)$$

Aus Molekulardynamik-Simulationen kann mit Hilfe von Gleichung 5.5 die Kohäsivenergiedichte als Differenz der Gesamtenergie von der amorphen Struktur und der freien Kette berechnet werden. Für die Berechnung der Hildebrandschen Löslichkeitsparameter δ der einzelnen Polymere wurden ausreichend energieminierte Modellsysteme mit periodischen Randbedingungen unter Verwendung der experimentellen Dichte verwendet. Die isolierte Einzelkette konnte durch das Weglassen der periodischen Randbedingungen direkt aus der Elternkette der amorphen Zelle generiert werden. Durch dieses Verfahren wird gewährleistet, daß sich die

Kohäsivenergiedichte E_{Coh} ausschließlich aus den nichtbindenden Wechselwirkungen zusammensetzt.

Die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen, für die Polymerketten bestehend aus jeweils 50 *cis-exo*-verknüpften Norbornan-Einheiten als *Parent-Chain* verwendet wurden, sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die angegebenen Hildebrandschen Löslichkeitsparameter δ wurden über die Kohäsivenergiedichte E_{Coh} berechnet.

Tabelle 5.1:

Kohäsionsenergiedichten E_{Coh} und Hildebrandsche Löslichkeitsparameter δ für Polynorbornene aus Molekulardynamik-Simulationen

Meßgröße	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
Dichte [g/cm ³]	1,092	1,091	1,091
V _{mol} [cm ³]	4313,07	4317,02	4305,18
E _{Coh} [kcal/mol]	114,36	127,67	119,79
δ [cal/cm ³] ^{1/2}	5,15	5,43	5,28

Aus den Molekulardynamik-Simulationen wurde für drei amorphen Zellen des Polynorbornens ein relativ niedriger, mittlerer Löslichkeitsparameter δ von rund 5,3 (cal/cm³)^{1/2} erhalten. Die statistischen Schwankungen betragen rund drei Prozent.

Der Vergleich mit den Löslichkeitsparametern der verwendeten Lösemittel für das Polynorbornen in Tabelle 3.8 zeigt jedoch große Unterschiede. Die Differenz der Hildebrandschen Löslichkeitsparameter δ zwischen Polynorbornen und dem Chlorbenzol beträgt 4,2 (cal/cm³)^{1/2} sowie 4,0 (cal/cm³)^{1/2} für den Vergleich mit Cyclohexan [94]. Die Berechnung des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters δ mit Hilfe von Computersimulationen versagt offenbar beim Polynorbornen. Die Werte sind zu klein. Im Vergleich dazu besitzt Polyethylen (PE) (berechnet mit

Inkrementverfahren) einen Hildebrandschen Löslichkeitsparameter von $8,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ und Polystyrol $9,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [70].

In der Literatur findet man zwischen den berechneten Hildebrandschen Löslichkeitsparametern und den experimentell beobachteten Löslichkeitsparametern Abweichungen in der Größenordnung von rund 20% [84].

Für das Polynorbornen scheint jedes Lösemittel ein Theta-Lösemittel zu sein, da das Lösemittel keinen Einfluß auf die starre knäueelförmige Kettenkonformation des Polynorbornens ausüben kann.

5.2.1.1 Oberflächenspannung

Die Freie Oberflächenenthalpie ΔG ist diejenige reversible Arbeit, die bei konstantem Volumen und Temperatur aufgewandt werden muß, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern. Die Änderung der Freien Oberflächenenthalpie ΔG ist demnach eine Funktion der Temperatur T und des äußeren Druckes P [91,96]:

$$\text{Freie Enthalpie } G = f(T, P) \quad (5.5)$$

Experimentell ist die Freie Oberflächenenthalpie ΔG durch die Messung eines Kontaktwinkels Θ zugänglich, den eine Flüssigkeit mit einer Oberfläche bildet. Im Falle eines Kontaktwinkels von $\Theta = 0^\circ$ spricht man von vollständiger Benetzung, bei einem Kontaktwinkel $\Theta \geq 90^\circ$ von Nicht-Benetzung.

Die Grundlage der folgenden Bestimmung der Freien Oberflächenenthalpie mit Hilfe des Kontaktwinkels stellt die Gleichung von Young [136] dar:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (5.6)$$

In Gleichung 5.6 steht σ_{SV} für die Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und der Gasphase, σ_{LV} für die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase und σ_{SL} für die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen Phase und dem Festkörper.

Nach *Owens, Wendt, Rabel* und *Kaelble* kann die Grenzflächenspannung als Summe aus dispersen und polaren Anteilen formuliert werden (Gleichung 5.7):

$$\sigma = \sigma_{dispers} + \sigma_{polar} \quad (5.7)$$

Die Kombination beider Ausdrücke liefert die Owens-Wendt/Young Gleichung (5.8) [137]:

$$\frac{\sigma_L (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_s^p} \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \quad (5.8)$$

Die Messung der Kontaktwinkel wurde an mehreren Polymerfilmen durchgeführt, die mittels Spincoating präpariert wurden. Als Flüssigkeiten wurden Wasser und Methyleniodid verwendet [138]. Die Ergebnisse dieser Messungen befinden sich in Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3:

Experimentelle Bestimmung des Kontaktwinkels [139]

Substanz	Kontaktwinkel Θ	
	Wasser	Methyleniodid
Polynorbornen	$94 \pm 2^\circ$	$37 \pm 2^\circ$

Mit Hilfe der Literaturwerte für die verwendeten Testflüssigkeiten läßt sich nach der Methode von *Owens* und *Wendt* die Oberflächenspannung von Polynorbornen berechnen. Zum Vergleich wurden die Oberflächenspannungen für Polystyrol und Polyethylen (LDPE) [137] in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.4:

Oberflächenspannungen für Polynorbornen, Polystyrol und Polyethylen (LDPE)

Probe	σ [mN/m]	$\sigma_{dispers}$ [mN/m]	σ_{polar} [mN/m]
Polynorbornen	40,2	39,8	0,4
Polystyrol	42,0	41,4	0,6
LDPE	33,1	32,0	1,1

In Tabelle 5.4 ist zu erkennen, daß das Polynorbornen eine Oberflächenspannung von 40,2 Nm/m besitzt. Dieser Wert ist näherungsweise mit dem des Polystyrols mit 42,0 Nm/m vergleichbar. Überraschend ist jedoch der Vergleich mit der Oberflächenspannung von Polyethylen (LDPE) mit 33,1 Nm/m, da es sich sowohl beim Polynorbornen als auch beim Polyethylen um rein aliphatische Systeme handelt.

5.3 Mechanische Eigenschaften

5.3.1 Computersimulationen

Die mechanische Eigenschaften von Polymeren sind für technische Anwendungen von großem Interesse [116,135]. Die makroskopischen Eigenschaften von Polynorbornenfilmen sind aufgrund deren Sprödhheit experimentell schwer zugänglich. Die Berechnung der elastischen Konstanten mit Hilfe von Computersimulationen ist hingegen recht einfach zu realisieren [140].

Die elastischen Konstanten eines Festkörpers sind bei konstanter Temperatur durch die Bildung der zweiten Ableitung der Freien Energie A nach den Komponenten eines Verzerrungstensors ε_λ zu erhalten.

$$c_{\gamma\lambda}^T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_\gamma \partial \varepsilon_\lambda} \right)_T \quad (5.9)$$

Dieser Tensor vierter Ordnung kann aufgrund der Voigt-Symmetrie-Beziehung [141] in der Form einer 6×6-Matrix geschrieben werden. Diese 6×6-Matrix c^T der elastischen Konstanten, die als Steifigkeitsmatrix bezeichnet wird, erlaubt die Berechnung aller bekannten Materialkonstanten. Für ein isotropes Material, wie z.B. amorphe glasartige Polymere, besitzt der Tensor der isothermen Elastizitätskoeffizienten die folgende Form:

$$C = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Im Tensor der isothermen elastischen Konstanten (Gleichung 5.10) sind λ und μ die Lamé-Konstanten. Der Zug-Modul (Youngs Modul) E (Gleichung 5.11), der Schermodul G (Gleichung 5.12), der Bulk-Modul B (Gleichung 5.13) und das Poisson-Verhältnis ν (Gleichung 5.14) stehen mit λ und μ in dem folgenden Verhältnis:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (5.11) \qquad G = \mu \quad (5.12)$$

$$B = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (5.13) \qquad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (5.14)$$

Im einfachsten Fall kann die Berechnung direkt nach dem Hookschen Gesetz erfolgen. Dies setzt allerdings voraus, daß sich das entsprechende Modellsystem mit periodischen Randbedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dieser Zustand wurde mit Hilfe des *Simulated Annealing*-Verfahrens und anschließender Minimierung hinsichtlich der Konformationsenergie erzeugt. Mit Hilfe dieses Vorgehens wurde ein sehr großer Konfigurationsraum durchmustert und eine realistische Startstruktur generiert. Durch dieses Molekularmechanik-Verfahren erhält man die entsprechenden Eigenschaften bei einer Temperatur von 0 K.

Zur Berechnung der mechanischen Eigenschaften wurde die energieminierte amorphe Zelle mit periodischen Randbedingungen durch kleine Auslenkungen deformiert. Für die verwendete amorphe Zelle wurde eine kubische Elementarzelle verwendet. Die *Parent-Chain* des Modellsystems besaß einen Polymerisationsgrad von 100. Die Struktur wurde unter konstanten Gitterparametern erneut minimiert. Die resultierende Spannung dieser minimierten Struktur wird zur Berechnung der Steifigkeitsmatrix herangezogen [140].

Die Berechnung der Steifigkeitsmatrix des Polynorbornens erfolgte durch Mittelung der Ergebnisse von vier Simulationen an derselben amorphen Zelle. Gleichung (5.15) zeigt die gemittelte Steifigkeitsmatrix des Polynorbornens aus den Simulationen:

$$C = \begin{bmatrix} 8,30 & 3,12 & 3,68 & -0,40 & 0,14 & 0,37 \\ 3,12 & 10,02 & 3,41 & 0,42 & -0,22 & 0,342 \\ 3,68 & 3,41 & 9,58 & -0,19 & 0,34 & 0,06 \\ -0,40 & 0,42 & -0,19 & 2,98 & 0,09 & 0,13 \\ 0,14 & -0,22 & 0,34 & 0,09 & 3,73 & 0,17 \\ 0,37 & 0,342 & 0,06 & 0,13 & 0,17 & 3,38 \end{bmatrix} [GPa] \quad (5.15)$$

Im Idealfall, d.h. bei völlig isotropen Strukturen, sollten die Nebenelemente Null ergeben, wie dies in Gleichung 5.10 zu erkennen ist. Die in Gleichung 5.15 auftretenden Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die verwendete amorphe Zelle nicht isotrop ist. Die Nebenelemente können aber im Vergleich mit den Diagonalelementen und den Matrixelementen C_{12} , C_{13} , C_{21} , C_{23} , C_{31} und C_{32} vernachlässigt werden. Die Schwankungen der Lamé-Konstanten λ und μ betragen rund 20%. Aus den Lamé-Konstanten λ und μ lassen sich für das Polynorbornen die folgenden Materialeigenschaften berechnen, die in Tabelle 5.5 zusammengefaßt sind:

Tabelle 5.5:

Berechnete Materialeigenschaften des Polynorbornens

Materialeigenschaft	berechneter Wert
Zug-Modul (Youngs Modul) E	8,41 GPa
Schermodul G	3,36 GPa
Bulk-Modul B	5,643 GPa
Poisson-Verhältnis ν	0,252

5.3.2 Experimentelle Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Aufgrund der schwierigen Präparation und der hohen Sprödhheit des unsubstituierten Polynorbornens sind dessen mechanischen Eigenschaften durch Spannungs-Dehnungs-Messungen oder Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) experimentell nur sehr schwer zugänglich. Infolge der Sprödhheit der Polynorbornenfilme tritt bei Filmproben mit größerer Dicke bei der Messung in der Regel Probenbruch auf.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Polynorbornens wurde mit einem Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analysegerät der Firma Polymer Laboratories durchgeführt. Abbildung 5.3. zeigt als Ergebnisse dieser Dynamisch-Mechanischen-Thermischen Analyse den Realteil des Elastizitätsmoduls bei zwei verschiedenen Frequenzen als Funktion der Temperatur.

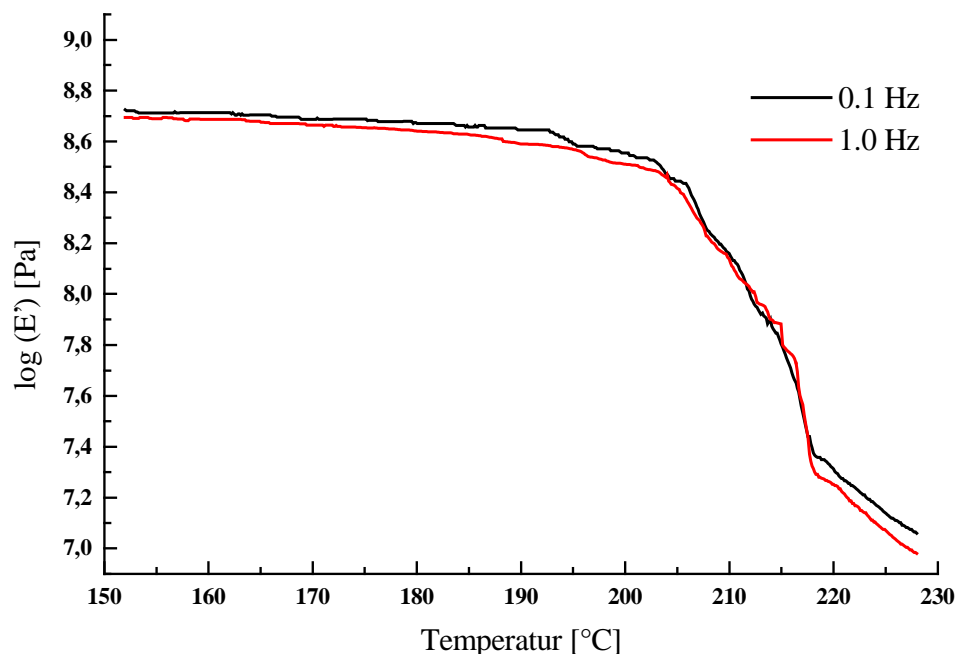


Abb. 5.4: Dynamischer Elastizitätsmodul von Polynorbornen (DMTA)

Aus dem Verlauf des Realteils des Elastizitätsmoduls in Abbildung 5.4 erkennt man, daß das Polynorbornen einen Elastizitätsmodul von etwa 10^9 Pa bzw. 1 GPa besitzt. Weiterhin ist in dieser Abbildung die Abnahme des Elastizitätsmoduls als Folge der Glasumwandlung im Bereich von 210°C zu beobachten. Der Elastizitätsmodul von Polymethylmethacrylat (PMMA) beträgt im Vergleich 3,3 GPa [142].

Die Untersuchung der Schallgeschwindigkeit von Polynorbornen liefert einen Wert von 2400 m/s [143]. Dieser Wert entspricht typischerweise dem von amorphen Polymeren. Andere amorphe Polymere, wie z.B. Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) besitzen bei Raumtemperatur Schallgeschwindigkeiten von 2100 m/s [144] bzw. 2700 m/s [145]. Den Zusammenhang zwischen der experimentellen Schallgeschwindigkeit v_s und dem Elastizitätsmodul E liefert Gleichung 5.16. [146,147]:

$$v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (5.16)$$

In Gleichung 5.16 bezeichnet ρ die Dichte des Polymers. Setzt man die gemessene Schallgeschwindigkeit und die Dichte des Polynorbornens in Gleichung 5.16 ein, erhält man einen E-Modul von 0,63 GPa.

Das verwendete statische Verfahren zur Berechnung der elastischen Konstanten, das auf der Anwendung des Hookschen Gesetz basiert, ist prinzipiell nur für kleine Auslenkungen gültig. Jede Rauigkeit der Potentialenergie-Hyperfläche wird sich deshalb direkt als Fehler auf die Berechnung der elastischen Konstanten auswirken. Die auf diese Weise berechneten Werte werden zu hoch liegen [148]. Die Schlußfolgerung der experimentellen Untersuchungen ist, daß sich die mechanischen Eigenschaften des Polynorbornens mit denen von flexiblen Polymeren vergleichen lassen.

5.4 Permeationseigenschaften

5.4.1 Molekulardynamik-Simulationen zum Permeationsverhalten

Polynorbornene besitzen, wie aus den bisherigen Untersuchungen hervorgegangen ist, eine Reihe von Eigenschaften, die in dieser Kombination einzigartig sind. Hierzu zählen z.B. eine hohe Dichte, eine sehr enge Packung der Polymerketten, die starre knäueiförmige Gestalt und eine eingeschränkte Beweglichkeit. Diese Kombination mikroskopischer Eigenschaften sollte zu guten Barriereigenschaften gegenüber kleinen Molekülen führen. Die Diffusionseigenschaften bzw. Barriereigenschaften sind für potentielle industrielle Anwendungen des Polynorbornen als inertes Matrixmaterial von großer Bedeutung.

Im einfachsten Fall kann die Diffusionskonstante D experimentell über die Stokes-Einstein-Beziehung [83,96] bestimmt werden:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (5.17)$$

In Gleichung 5.17 bedeutet η die Viskosität des Lösemittels und R_H den hydrodynamischen Radius des Moleküls. Mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen kann die Berechnung der Diffusionskonstante D über die mittlere quadratische Verschiebung durchgeführt werden [149-156]. Für die Diffusion einer Komponente a in einer Matrix ist deren Diffusionskonstante D_a durch die Einstein-Smoluchowski-Beziehung gegeben [83,96]:

$$D_a = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle [r_i(t_0) - r_i(t)]^2 \rangle \quad (5.18)$$

In Gleichung 5.18 bedeuten r_i die Ortsvektoren der diffundierenden Partikel, N_a ist die Anzahl der diffundierenden Partikel a und der Klammerausdruck $\langle \dots \rangle$ die zeitlichen Mittelwerte. Die Diffusionskonstante D_a ergibt sich durch eine entsprechende Auftragung der o.g. Gleichung.

Die Berechnung der Diffusionskonstante für Sauerstoff in Polynorbornen wurde durch eine Molekulardynamik-Simulation mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Das Modellsystem wurde, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, aus einer energieminierten amorphen Zelle durch Einfügen eines Sauerstoffmoleküls generiert.

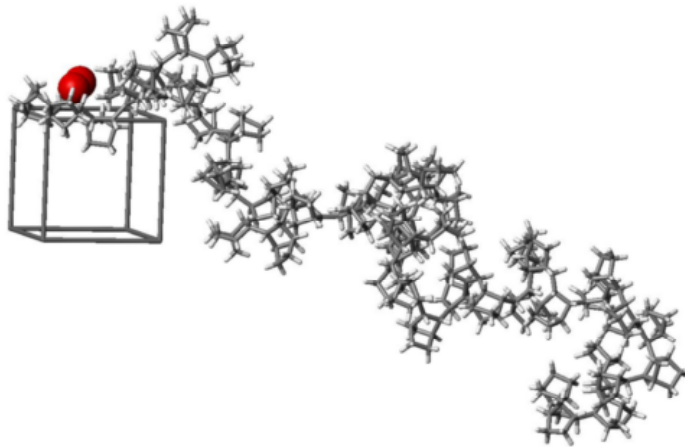


Abb. 5.5: Molekulardynamik-Simulation zur Diffusion von Sauerstoff in Polynorbornen

Der Übersichtlichkeit halber wurde in Abbildung 5.5 nur eine Polynorbornenkette und ein Sauerstoff-Molekül abgebildet. Dieses Modellsystem wurde hinsichtlich der Energie minimiert. Die eigentliche Molekulardynamik-Simulation wurde anschließend unter Berücksichtigung bestimmter Randbedingungen, d.h. konstanter Temperatur und konstantem Volumen (NVT) durchgeführt. Die Simulationszeit betrug 1 ns.

In Abbildung 5.6 wurde das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2 \rangle$ als Funktion der Simulationszeit aufgetragen.

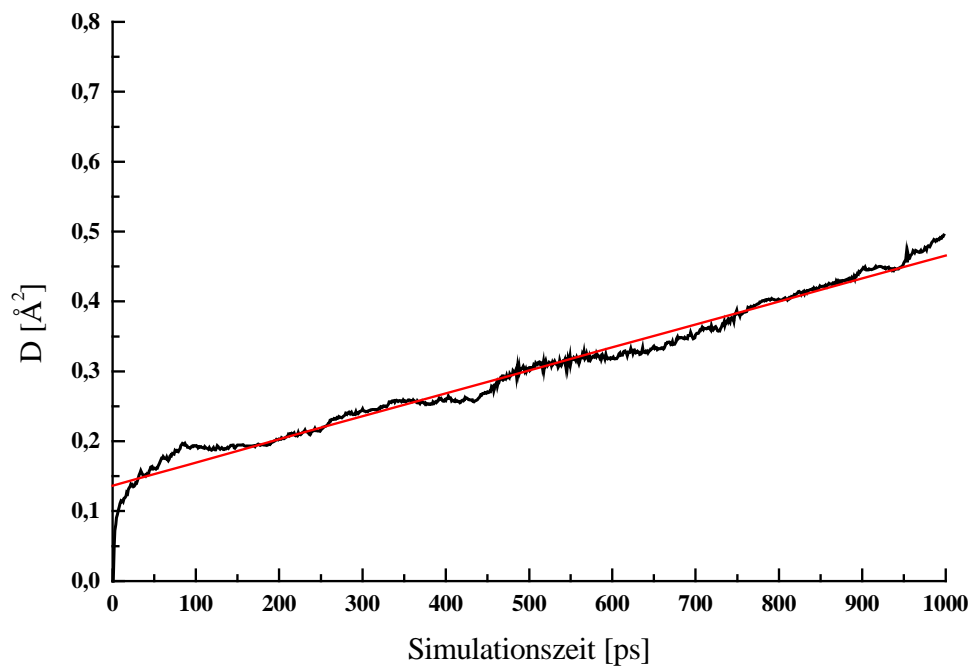


Abb. 5.6: Molekulardynamik-Simulation zum Diffusionsverhalten von Sauerstoff in Polynorbornen

Die Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates für die Diffusion von Sauerstoff durch Polynorbornen liefert bei einer Temperatur von 300 K eine Diffusionskonstante D von $0,33 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. In der Tabelle 5.6 sind experimentelle Werte für die Diffusionskonstanten einiger Standard-Polymere für die Diffusion von Sauerstoff aufgeführt.

Van Gunsteren et al. konnten zeigen, daß die Diffusionskoeffizienten aus Molekulardynamik-Simulationen mit einem Fehler von 5 bis 10 Prozent von den experimentell bestimmten Werten abweichen [155].

Tabelle 5.6:

Experimentelle Diffusionskonstanten einiger Standard-Polymere

Polymer	Diffusionskonstante D für Sauerstoff
Polyethylen (LDPE) [142]	$4,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Polyethylen (HDPE) [142]	$1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Teflon [143]	$1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Vergleich mit den Diffusionskonstanten einiger Standardpolymere in Tabelle 5.6 zeigt, daß das Polynorbornen ausgezeichnete Barriereigenschaften besitzen sollte. Es ist zu erwarten, daß Polynorbornene Barriereigenschaften besitzen, die um rund einen Faktor fünf besser sind als die der oben genannten Standardpolymere, was durch experimentelle Untersuchungen noch zu verifizieren ist.

5.5 Zusammenfassung Kapitel 5

Das Ergebnis der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften des Polynorbornens mit Hilfe von Röntgen-Streuexperimenten zeigt den amorphen Charakter des Polynorbornens im kondensierten Zustand. Die Berechnung des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters δ liefert einen relativ niedrigen Wert von $5,28 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, der sich deutlich von denen der verwendbaren organischen Lösemittel unterscheidet. Die experimentell durch Kontaktwinkelmessung bestimmte Oberflächenspannung ist mit der des Polystyrols (PS) vergleichbar, obwohl es sich beim Polynorbornen um ein rein aliphatisches System handelt. Sowohl die experimentelle als auch die theoretische Bestimmung des Elastizitätsmodul von Polynorbornen zeigen übereinstimmend einen niedrigen Wert. Der experimentell beobachtete Elastizitätsmodul liegt in einem Bereich

von rund 1 GPa, der berechnete Elastizitätsmodul besitzt einen Wert von rund 8 GPa. Die große Abweichung des berechneten Wertes resultiert aus der statischen Methode zur Berechnung des Elastizitätsmoduls. Das mechanische Verhalten des Polynorbornens wird durch die Abnahme des Elastizitätsmoduls im Bereich der Glasumwandlung bei 210°C charakteristisch beeinflusst. Die Simulationen zum Permeationsverhalten des Polynorbornens zeigen eine niedrige Diffusionskonstante für die Diffusion von Sauerstoff. Diese eingeschränkte Diffusivität war aufgrund der hohen Dichte, der geringen Beweglichkeit und der dichten Packung der Polymerketten zu erwarten.

6 Modifikation starrer Knäuel durch Katalysatorwahl

Das zweite Kapitel hat gezeigt, daß die Drehung um die Bindungen zwischen den Monomeren im Polynorbornen durch hohe Rotationsbarrieren erheblich erschwert bzw. verhindert wird. Als logische Konsequenz aus diesen Ergebnissen ist zu vermuten, daß die Kettenkonformation der starren Knäuel, bzw. vom Polynorbornen als Prototyp, bereits während der Polymerisation festgelegt wird. Eine Untersuchung der Polymerisation am aktiven Katalysatorsystem und des anschließenden Kettenwachstums ist mit experimentellen Methoden in situ sehr schwierig. Um diesen, für die Kettenkonformation starrer Knäuel wahrscheinlich charakteristischen Vorgang zu untersuchen, wurden eine Reihe von Computersimulationen durchgeführt, um den Einfluß der Katalysatorstruktur auf die Kettenkonformation des resultierenden Polymers zu überprüfen.

Durch die Starrheit der Polymerketten sollte das Packungsverhalten und damit auch die Ordnung der Polynorbornene im kondensierten Zustand beeinflußt werden. Neben Computersimulationen werden experimentelle Untersuchungen mit Hilfe von Streumethoden Aufschluß über den Ordnungszustand der Polynorbornene im festen Zustand geben.

Die Durchführung dieser theoretischen Untersuchungen zur Polymerisation von Norbornen erfolgt durch eine Kombination aus quantenmechanischen Verfahren und Molekularmechanik-Verfahren unter Verwendung eines empirischen Kraftfeldes. Dieses kombinierte Verfahren wurde von *Rappé* und *Castonguay* zur theoretischen Untersuchung der isotaktischen Polymerisation von Propylen erfolgreich eingesetzt [159].

Zur Berechnung der geometrischen Eigenschaften der verwendeten Übergangsmetall-Katalysatoren wurden zunächst quantenmechanische Programme verwendet. Das für

diese Computersimulationen in Frage kommende *Universal Force Field* (UFF) von *Rappé et al.* [50] wurde unter Berücksichtigung der Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen für ausgewählte Systeme angepaßt und in dieser Form für die folgenden Molekularmechanik-Simulationen eingesetzt.

6.1 Polymerisation von Olefinen mit Metallocenen

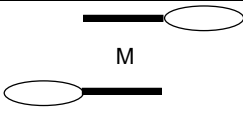
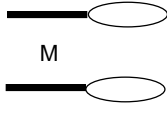
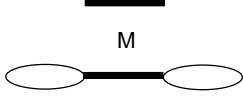
Die Untersuchung der Korrelation zwischen der Mikrostruktur der Polyolefinketten und der Struktur des verwendeten Metallocen-Katalysators zeigt, daß die Ligandensphäre des Katalysators in charakteristischer Weise die Struktur des resultierenden Polymers beeinflusst. Eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen zur Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen hat gezeigt, daß die räumliche Umgebung um das zentrale Metallatom einen charakteristischen Einfluß auf die Orientierung des eintretenden Monomers und damit direkt auf die Taktizität besitzt. [160-165]

Metallocen-Katalysatoren lassen sich aufgrund ihrer Ligandensphäre unterschiedlichen Symmetrien zuordnen, die sich auf die Mikrostruktur der entstehenden Polymerketten auswirkt. Tabelle 6.1 zeigt den Vergleich zwischen den generellen Formen der Metallocene, deren Notation und die zu erwartende Taktizität der Polymerketten.

Die in Tabelle 6.1 aufgezeigten Korrelationen zwischen der Katalysatorstruktur und der Polymerstruktur wurden am Beispiel von Polynorbornen, die mit Zirkonocenen polymerisiert wurden, verifiziert [159,166].

Tabelle 6.1:

Katalysator-Symmetrien von Metallocenen und zu erwartende Taktizitäten der Polymere

Allgemeine Struktur	Symmetrie und Notation	vermutl. Taktizität
	C ₂ -Katalysator	isotaktisch
	meso-Katalysator	ataktisch
	σ _s -Katalysator	syndiotaktisch

Bei den Metallocenen werden generell verschiedene Möglichkeiten zur Stereokontrolle der Polymerisation diskutiert:

- Stereochemische Kontrolle durch die Chiralität des Katalysators (enantiomorphe Kontrolle)
- Stereochemische Kontrolle durch die Konfiguration des letzten insertierten Monomers (Kettenenden-Kontrolle)

6.2 Modifikation des Kraftfeldes

Zur Untersuchung der sterischen Verhältnisse bei der Polymerisation von Norbornen mit dem Tetrakis(acetonitril)-Palladium(II)-Komplex in Abbildung 6.1 und den Chrom(III)-Komplexen in Abbildung 6.2 ist es erforderlich, daß das verwendete Kraftfeld die molekularen Geometrien hinreichend genau reproduzieren kann.

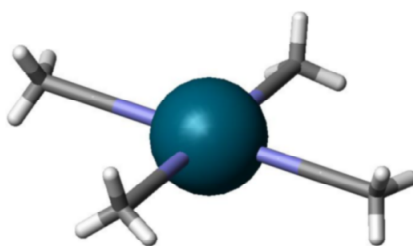


Abb. 6.1: Tetrakis[acetonitril]Palladium (II)-Komplex

Bei der Verwendung des Palladium-Katalysators in Abbildung 6.1 führen die relativ kleinen Acetonitril-Liganden in der Ligandensphäre nur zu einem geringen sterischen Anspruch.

Bei den verwendeten Chrom(III)-Verbindungen wird der sterische Anspruch des Katalysators durch die unterschiedliche Ligandensphäre bestimmt. Die untersuchten Chrom(III)-Katalysatoren sind in Abbildung 6.2 abgebildet.

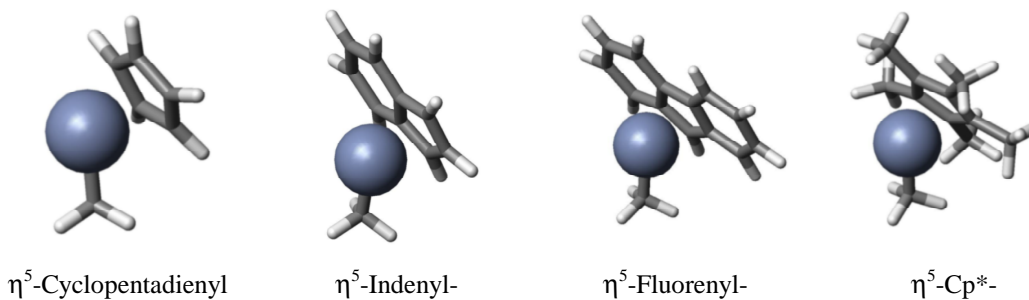
 η^5 -Cyclopentadienyl η^5 -Indenyl- η^5 -Fluorenyl- η^5 -Cp*-

Abb. 6.2: Liganden der Chrom(III)-Katalysatoren

Der Aufbau entsprechender Modellsysteme für die verwendeten Katalysatoren zeigte, daß die experimentell bestimmten Geometrien der Chrom(III)-Verbindungen nur ungenügend, d.h. mit Abweichungen von bis zu zehn Prozent, wiedergegeben werden. Zur Modellierung der Katalysator-Komplexe wurde die Ladung durch das *Charge Equilibration*-Schema von *Rappé* et al. verwendet. Die entsprechenden Strukturen

wurden zur Lokalisierung des Energieminimums unter Verwendung des *Universal Force Field 1.01* einem mehrfachen *Simulated Annealing* unterworfen. Die minimierten Strukturen aus der entsprechenden Annealing-Trajektorie wurden mittels des *Conjugate Gradient*-Algorithmus hinsichtlich der Energie weiter minimiert. Dieses kombinierte Verfahren mußte eingesetzt werden, da die minimierten Strukturen, die aus der *Annealing*-Trajektorie extrahiert wurden, hinsichtlich der Energie noch nicht konvergiert waren.

Die Anpassung des *Universal Force Field 1.01 (UFF)* erfolgte durch Verwendung der Bindungslängen bzw. -winkel, die aus den quantenmechanischen Rechnungen erhalten wurden. Aufgrund der eingeschränkten Rechenkapazität wurde auf eine weitergehende Parametrisierung über diese geometrischen Eigenschaften hinaus verzichtet. Zur Durchführung der folgenden Molekularmechanik-Simulationen an den Katalysatoren wurde das *Universal Force Field 1.01* durch die Verwendung von optimierten Molekülgeometrien, d.h. durch gemittelte Werte für die Bindungslängen der Chrom(III)-Katalysatoren und des Palladium(II)-Komplexes, modifiziert.

Zur Modifikation des *Universal Force Field 1.01* wurden die in Tabelle 6.2 dargestellten Bindungslängen für die Palladium(II)-Verbindung verwendet.

Tabelle 6.2:

Bindungslängen für den Palladium(II)-Komplex aus B3LYP/6-31G(d)//HF/3-21G(d)-Rechnungen [139] sowie aus der Röntgenstrukturbestimmung [167]

Bindung	berechnete Bindungslänge B3LYP/6-31G(d)//HF/3-21G(d)	Bindungslänge (X-RAY)
Pd - N	2,009 Å	1,956 Å
N - C	1,155 Å	1,121 Å
C - C	1,453 Å	1,485 Å

Der Vergleich der berechneten Bindungslängen mit denen aus der Kristallstruktur-Bestimmung in Tabelle 6.2 zeigten eine gute Übereinstimmung. Der verwendete Basissatz stellt einen guten Kompromiß zwischen der Genauigkeit der Ergebnisse und der Rechenzeit dar.

Zur Berechnung der Molekülgeometrien der Chromkomplexe wurde der in GAMESS implementierte Triple Zeta Basissatz von *Wachters* in der Kontraktion [14s11p6d/10s8p3d] verwendet [31,32]. Diese Kontraktion wurde von *Jensen* et al. [168] zur Behandlung von Chrom(III)-Katalysatoren eingesetzt. Die Atome der Liganden wurden durch die Double-Zeta-Basissätze von *Huzinaga* et al. in Kombination mit den Kontraktionsschemata von *Dunning* et al. verwendet [29]. Der Vergleich der berechneten mittleren Bindungslängen in Tabelle 6.3 erfolgte mit Daten aus Röntgenstrukturuntersuchungen an den entsprechenden Chromverbindungen [169].

Für die Molekularmechanik-Simulationen an den Chrom(III)-Verbindungen wurden die in Tabelle 6.3 aufgeführten Bindungslängen verwendet.

Tabelle 6.3:

Gemittelte Bindungslängen für die Chrom(III)-Komplexe und das monomere Norbornen aus quantenmechanischen Rechnungen sowie Röntgenstrukturbestimmungen

Bindung	berechnete Bindungslänge	Bindungslänge (X-RAY)
Cr - CH ₃	1,975 Å	2,056 Å
Cr - C (Ligand)	2,200 Å	2,211 Å
C = C (Norbornen)	1,323 Å	1,366 Å [89]

Die berechneten mittleren Bindungslängen in Tabelle 6.3 zeigen sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

6.3 Computersimulationen zur Polymerisation von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen)

6.3.1 Mechanismus der Polymerisation von Polynorbornen

Polynorbornene lassen sich wie viele andere Olefine, durch eine Reihe von Übergangsmetallkatalysatoren in homogener Phase darstellen. Die Untersuchungen beschränken sich auf die Behandlung von Pd(II)- und Cr(III)-Katalysatoren, da im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen Polynorbornene untersucht wurden, die mit diesen Katalysator-Systemen hergestellt wurden. Die Polymerisation erfolgt in beiden Fällen nach dem Cossee-Mechanismus [170] für die Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen.

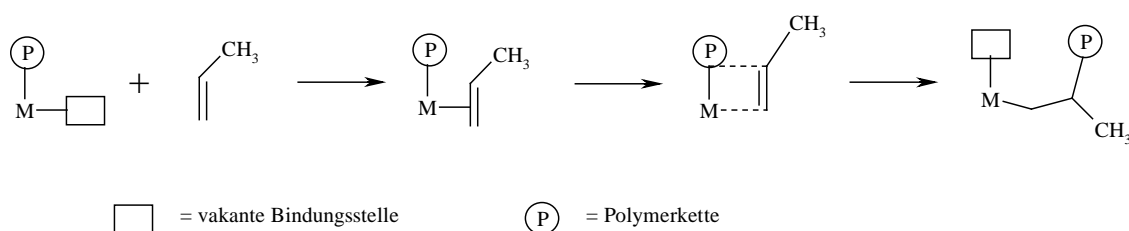


Abb. 6.3: Cossee-Mechanismus für die Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen

Bei dem in Abbildung 6.3 gezeigten Cossee-Mechanismus wird zu Beginn der Polymerisation die Bildung einer vakanten Bindungsstelle initiiert. Im nächsten Schritt wird das Olefin über eine π -Bindung an den Übergangsmetall-Komplex bzw. das zentrale Metallatom gebunden. Die Migration der Endgruppe P und die Ausbildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgen konzertiert über einen sogenannten Vier-Zentren-Übergangszustand. Durch diesen Vorgang wird erneut eine vakante Bindungsstelle am Metallatom erzeugt und die Insertion des nächsten Monomers kann beginnen. Die aktuelle vakante Bindungsstelle befindet sich an der Stelle, die vorher von der

Endgruppe bzw. der bereits existierenden Polymerkette eingenommen wurde. Das Ende der wachsenden Polymerkette springt also zwischen diesen beiden Positionen hin und her.

6.3.2 Polymerisation mit Pd(II)-Komplexen

Die vinyliche Polymerisation von Norbornen mit Palladium(II)-Verbindungen in homogener Phase verläuft mit einer Reihe von Liganden, die einen wesentlichen Einfluß auf Ausbeute und Polymerisationszeit besitzen. Als Gegenion wird das schwach koordinierende Tetrafluoroborat-Anion eingesetzt, so daß die Polymerisation mit einem nahezu „nackten“ Palladium-Kation erfolgt [82,93,171-173].

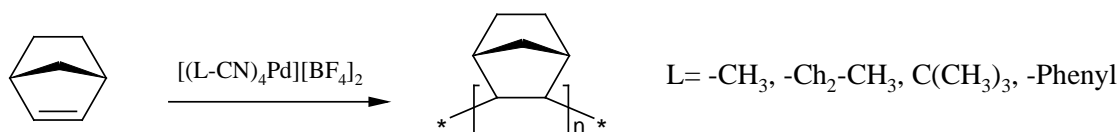


Abb.6.4: Reaktionsschema für vinyliche Polymerisation mit Pd(II)-Komplexen

Abbildung 6.4 zeigt das Reaktionsschema für die vinyliche Polymerisation von Polynorbornen mit Palladium(II)-Komplexen. Die auf diesem Weg erhaltenen Polynorbornene lösen sich in Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, p-Xylol und Cyclohexan [82].

6.3.3 Polymerisation mit Cr(III)-Komplexen

Die vinylische Polymerisation von Norbornen mit Chrom(III)-Verbindungen verläuft mit einer Reihe von sterisch anspruchsvollen Liganden, die einen wesentlichen Einfluß auf Ausbeute, Polymerisationszeit und Struktur des entstehenden Polymers besitzen. Bei der Polymerisation wird Methylaluminoxan (MAO) als Co-Katalysator eingesetzt, der die ursprünglich zweikernige Chromverbindung unter Abspaltung von Chlorid-Ionen spaltet. Als Liganden lassen sich η^5 -Cyclopentadienyl (Cp)-, η^5 -Indenyl (In)-, η^5 -Fluorenyl (Flu)- und η^5 -Pentamethyl-cyclopentadienyl (Cp*)-Gruppen einsetzen [174,175].

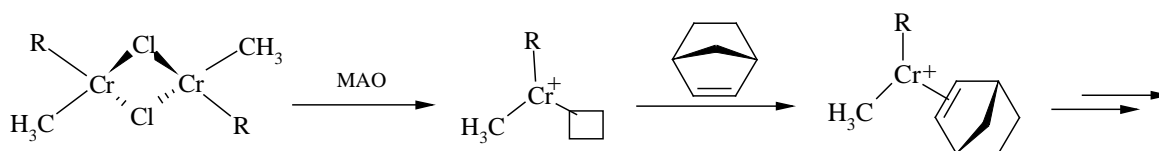


Abb. 6.5: Reaktionsschema für die vinylische Polymerisation mit Chrom(III)-Komplexen

Abbildung 6.5 zeigt das Reaktionsschema für die vinylische Polymerisation von Polynorbornen mit Chrom(III)-Verbindungen.

6.3.4 Sterischer Anspruch des Katalysators

Vergleicht man die Ligandensphären der in den Abbildungen 6.1 und 6.2 abgebildeten Übergangsmetallkatalysatoren, zeigt sich der unterschiedliche sterische Anspruch für das neu eintretende Norbornen-Monomer.

Die Ligandensphäre des Tetrakis(acetonitril)-Palladium(II)-Komplexes besitzt aufgrund der relativ kleinen Acetonitril-Liganden nur einen relativ geringen sterischen Anspruch an das erste eintretende Monomer. Mit fortschreitender Polymerisation und der

wachsenden voluminösen Polynorbornenkette ist zu erwarten, daß die Orientierung der jeweils neu eintretenden Monomeren im wesentlichen durch die bereits vorhandene Polymerkette festgelegt wird.

Bei den Chrom(III)-Katalysatoren wird der sterische Anspruch durch die variable Ligandensphäre mehr oder weniger stark beeinflusst. Es ist zu erwarten, daß der voluminöse Cp*-Ligand den größten sterischen Anspruch an das Monomer stellt. Weiterhin ist zu vermuten, daß die voluminöse, starre Polymerkette, die an dem Katalysatorzentrum durch Insertion heranwächst, diesen sterischen Anspruch an die neu eintretenden Monomeren noch weiter erhöht. Als Folge dieser räumlichen Ausfüllung des aktiven Zentrums kann ein direkter Einfluß auf die Taktizität des Polymers erwartet werden.

6.4 Molekularmechanik-Simulationen zur Polymerisation von Norbornen

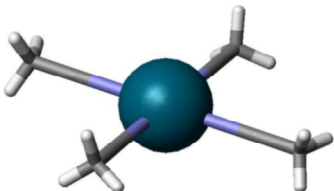
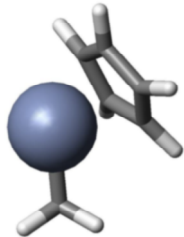
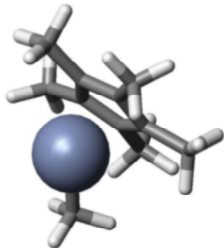
Das Ziel der folgenden Molekularmechanik-Simulationen war die Untersuchung des Polymerisationsvorgangs auf mikroskopischer Ebene. Durch die Verwendung von Molekularmechanik-Verfahren lassen sich Informationen über den Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch des Katalysators und der resultierenden Mikrostruktur der Polymerkette erhalten. Im Vordergrund dieser Kraftfeldrechnungen steht also weniger die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften als vielmehr die Untersuchung der sterischen Verhältnisse, die durch die Ligandensphäre entscheidend beeinflusst wird. Für die genaue Untersuchung der elektronischen Eigenschaften sind wesentlich aufwendigere Simulationsverfahren bzw. Hybrid-Methoden wie z.B. gekoppelte Quantenmechanik/Molekulardynamik-Verfahren [176] oder das *ab initio* Molekulardynamik-Verfahren von Car und Parinello [177] erforderlich.

6.4.1 Allgemeines zu den Molekularmechanik-Simulationen

Für die Computersimulationen zum Verlauf der vinylischen Polymerisation von Norbornen mit Hilfe von Pd(II)- und Cr(III)-Katalysatoren wurden die in Tabelle 6.4 aufgeführten Übergangsmetall-Verbindungen ausgewählt.

Tabelle 6.4:

Übersicht über die ausgewählten Katalysatorsysteme für die Molekularmechanik-Simulationen

Struktur	Bezeichnung
	Tetrakis(acetonitril)palladium(II)-dikation
	η^5 -Cyclopentadienyl-methyl-Chrom(III)- kation (Cp-Me-Cr)
	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-methyl- Chrom (III)-kation (Cp*-Me-Cr)

Aufgrund der Tatsache, daß Molekularmechanik-Verfahren auf der expliziten Verwendung von definierten Bindungen basieren, sind keinerlei Aussagen über Vorgänge möglich, die mit der Veränderung elektronischer Eigenschaften einhergehen. Aus diesem Grund können keine Prozesse modelliert werden, bei denen Bindungen entstehen oder verloren gehen [178]. Der hohe sterisch Anspruch des monomeren Norbornens in Kombination mit den hohen Rotationsbarrieren erlaubt genaue Aussagen bezüglich der relativen Energieunterschiede der resultierenden Konformationen. Die folgenden Computersimulationen wurden im Vakuum durchgeführt. Bei der Polymerisation sind demnach keinerlei Lösemittel-Einflüsse berücksichtigt. Bei den Molekularmechanik-Simulationen wurden die Ladungen der Komplexe über das Charge-Equilibration-Verfahren berücksichtigt [67].

Für die Molekularmechanik-Simulationen an den Chrom(III)-Katalysatoren wurden ausschließlich die aktiven Katalysatorspezies verwendet. Das Methylaluminoxan (MAO), das bei der Polymerisation als Co-Katalysator verwendet wird, bleibt bei diesen Molekularmechanik-Simulationen unberücksichtigt.

Um den Konfigurationsraum der verwendeten Modellstrukturen trotz der hohen Komplexität der Potentialenergie-Hyperfläche hinreichend genau zu untersuchen, wurde das *Simulated Annealing* in Kombination mit einem Minimierungs-Algorithmus eingesetzt. Bei der Durchführung der *Simulated Annealing*-Simulationen wurden aus den 50 erzeugten Strukturen die jeweils zehn energetisch niedrigstliegenden ausgewählt und diese Modellsysteme hinsichtlich deren Potentialenergie weiter minimiert. Für die *Annealing*-Zyklen wurde ein Temperaturintervall von 300 K bis 1200 K verwendet. Die Partialladungen wurden durch das Charge-Equilibration-Schema alle 50 Rechenschritte berechnet. Zur Untersuchung der Konformationen wurden die mit der Modellgeometrie verbundene Energie und die Connolly-Oberfläche [71] am zentralen Metallatom berechnet, um die sterischen Verhältnisse am aktiven Zentrum zu dokumentieren. Die Connolly-Oberfläche ist die Oberfläche, die man in der Näherung interpenetrierender Kugeloberflächen durch Abtastung mit einer Sonde mit infinitesimalen Radius erhält.

Aus Hardwaregründen und wegen der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Lokalisierung der Potentialminima konnten lediglich Modellsysteme betrachtet werden, die bis zu sieben Monomere enthielten. In den Vorarbeiten zu Kapitel 3 konnte gezeigt werden, daß die Berücksichtigung von jeweils 6 Monomeren eine adäquate Beschreibung der Nachbargruppen-Effekte des Systems liefert. Die Simulationen sollten auf diese Weise den sterischen Einfluß der Ligandensphäre und der an dem Katalysator herauswachsenden Polymerkette berücksichtigen. Bei den Computersimulationen zur Polymerisation ist stets zu bedenken, daß es sich um das Modell einer Kette handelt. Die Ergebnisse, die durch die Modellierung mit dem Molekularmechanik-Verfahren einer Polymerkette erhalten wurden, geben dementsprechend einen Trend wieder.

Die Auswahl der drei Katalysatorsysteme für die Molekularmechanik-Simulationen (Tabelle 6.4) erfolgte unter dem Gesichtspunkt des unterschiedlichen sterischen Anspruchs. Der Palladium(II)-Komplex stellt aufgrund seiner quadratisch-planaren Struktur nur einen sehr niedrigen sterischen Anspruch an das Monomer. Um den Einfluß des Cp- und des Cp*-Liganden auf die Polymerisation zu untersuchen, sollen für die Chrom(III)-Katalysatoren diese beiden Extremfälle betrachtet werden.

6.4.2 Polymerisation mit Pd(II)tetrakisacetonitril-bis-tetrafluoroborat

Bei der Polymerisation mit Tetrakis(acetonitril)-Palladium(II)-bis-tetrafluoroborat sind die ersten Schritte der Polymerisation weitestgehend unbeeinflusst von der Ligandensphäre. Abbildung 6.6 zeigt das System nach der Insertion des ersten Norbornens und die Anlagerung des zweiten Norbornens. Die frei zugängliche Connolly-Oberfläche im ersten σ -Komplex hat eine Fläche von $12,0 \text{ \AA}^2$ (linke Seite in Abb. 6.6).

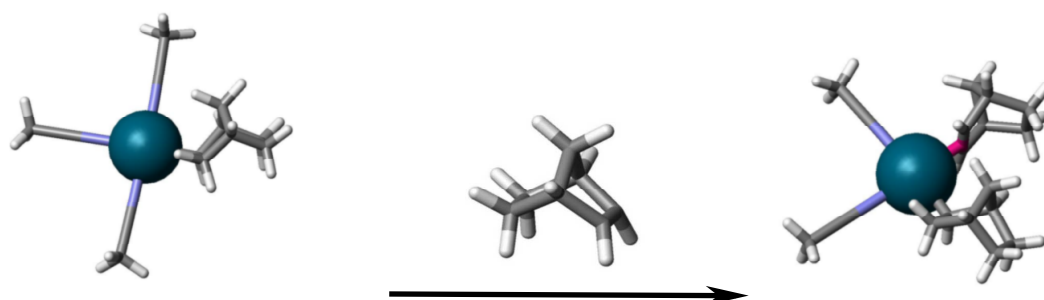


Abb. 6.6: Anlagerung des zweiten Norbornens am Palladium(II)-Komplex

In Abbildung 6.6 ist zu erkennen, daß sich das zweite Monomer ungestört am Katalysator anlagern kann. Das bereits kovalent gebundene Norbornen führt zu einer Orientierung des neueintretenden Monomers, die im zweiten Insertionsschritt zu einer *meso*-Verknüpfung führt. Die Anlagerung des dritten Norbornens kann ebenfalls fast ohne Einschränkung erfolgen, die frei zugängliche Connolly-Oberfläche am Palladium beträgt $10,5 \text{ \AA}^2$. Die folgenden Anlagerungen der Norbornene unter Ausbildung entsprechender π -Komplexe und Insertionen führen zu einer racemischen Form des *cis-exo*-verknüpften Polynorbornens. Diese Form der Verknüpfung zeigt aufgrund sterischer Effekte gegenüber der *meso*-Verknüpfung eine günstigere Energie im Bereich von 20 bis 30 kJ/mol. Abbildung 6.7 zeigt die Anlagerung und Insertion des fünften Monomers.

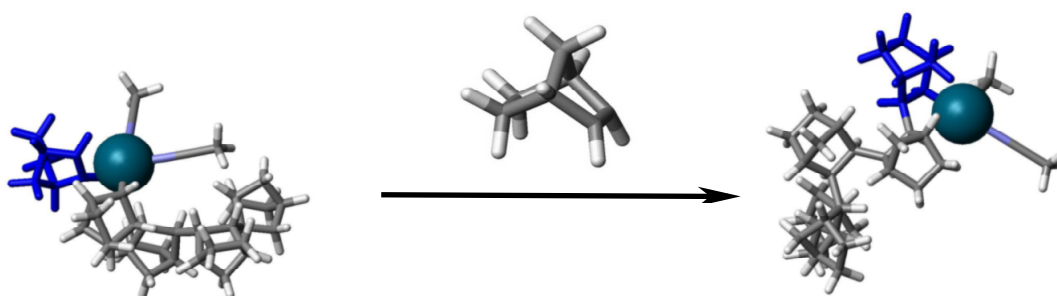


Abb. 6.7: Anlagerung und Insertion des 5. Norbornens

In Abbildung 6.7 wurde das zuletzt insertierte Monomer eingefärbt, um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu erhöhen. Die Verknüpfung der Monomeren erfolgt nahezu ausschließlich in racemischer *cis-exo*-Verknüpfung, die energetisch günstiger als die *meso*-Verknüpfung ist. Die Molekularmechanik-Simulationen zur Palladium-katalysierten Polymerisation von Norbornen haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Insertion der eintretenden Monomere keinen sterischen Restriktionen unterliegt.

6.4.3 Polymerisation mit Cyclopentadienyl-methyl-Cr(III)

Dieser Katalysator besitzt unter den in Abbildung 6.2 abgebildeten Chrom(III)-Katalysatoren den geringsten sterischen Anspruch der Ligandensphäre. Die Anlagerung des ersten Monomers und dessen Insertion erfolgt ungehindert. Die Anlagerung des ersten Norbornens an das zentrale Metallatom ist in zwei Orientierungen möglich, die sich um rund 25 kJ/mol unterscheiden.

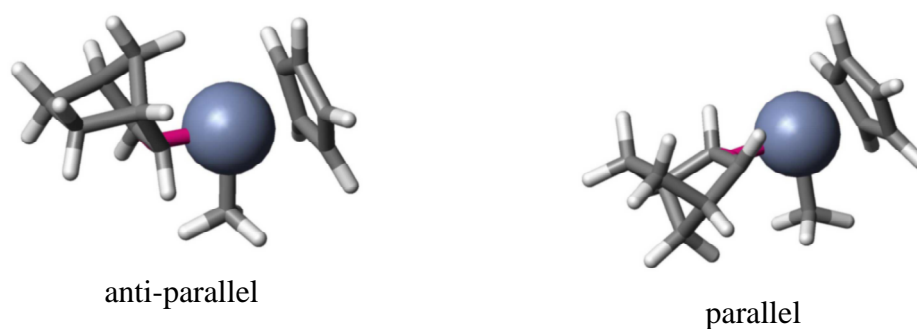


Abb. 6.8: Anlagerung des ersten Norbornens an Cp-Cr-Katalysator

Die beiden in Abbildung 6.8 abgebildeten Strukturen unterscheiden sich durch die Orientierung der Methyl-Gruppe relativ zur C7-Brücke im Norbornen. Die anti-parallele Ausrichtung besitzt aus sterischen Gründen die niedrigere Energie beider Strukturen.

Das Kettenwachstum, durch wiederholtes Anlagern und Insertieren der Monomere, wird im wesentlichen durch die Zugänglichkeit des zentralen Metallatoms geprägt. Die freie Connolly-Oberfläche der anti-parallelen Struktur in Abbildung 6.8 resultiert mit $5,2 \text{ \AA}^2$ aus einem engeren Kontakt des Monomers zum Katalysatorkomplex als die parallele Anordnung mit einer Connolly-Oberfläche von $6,0 \text{ \AA}^2$. Das Wachstum der Polynorbornenkette erfolgt bis zum Einbau des dritten Monomers aus energetischen Gründen ausschließlich in der racemischen *cis-exo*-Verknüpfung. Der Einbau des dritten Monomers wird nur durch geringe energetische Unterschiede zwischen der *meso*- und *rac*-Verknüpfung der Norbornan-Einheiten charakterisiert. Die *meso*-Form unterscheidet sich nur um einen geringen Energiebetrag von 5 kJ/mol von der *rac*-Form. Die Anlagerung des folgenden Monomers ist in der *rac*-Verknüpfung wieder um 30 kJ/mol energetisch begünstigt.

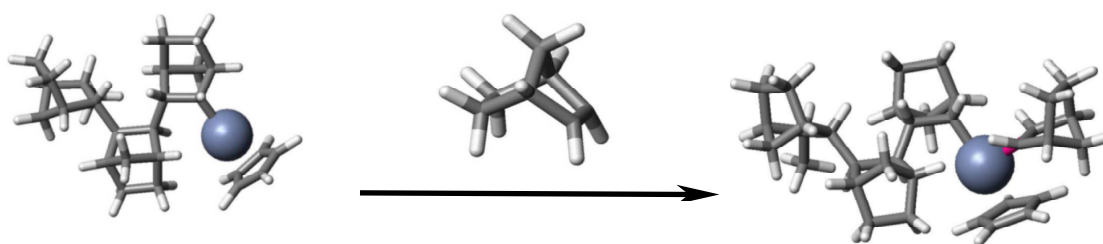


Abb. 6.9: Anlagerung des 4. Monomers an den Cp-Cr-Katalysator

Die folgenden Monomere werden nach dem beschriebenen Schema eingebaut. Die resultierende Polymerkette wird einen ausgeprägten ataktischen Charakter besitzen, da etwa alle zwei Monomer-Einheiten sowohl die *meso*-Verknüpfung als auch die *rac*-Verknüpfung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten.

6.4.4 Polymerisation mit Cp*-methyl-Cr(III)

Bei der Polymerisation mit dem voluminösen Cp*-Me-Cr(III)-Katalysator ist der Schritt zur Anlagerung des zweiten Monomers, die zur Ausbildung eines π -Komplexes führt, von hoher Selektivität. Die wachsende Polymerkette beschränkt die Orientierung des neu eintretenden Monomers auf eine einzige Anordnung. Abbildung 6.10 zeigt die beiden Minimumstrukturen, die sich als parallele bzw. anti-parallele Orientierung der C7-Brücke des Norbornens relativ zu den Methylgruppen des Cp*-Liganden beschreiben lassen.



Abb. 6.10: Anlagerung des zweiten Norbornens an Cp*-Cr-Katalysator

Die Energie der parallelen Struktur ist um rund 80 kJ/mol niedriger als die der anti-parallelen Anordnung des Norbornen-Monomers. Dieser drastische energetische Unterschied von 60 bis 80 kJ/mol tritt stets bei der Anlagerung eines Norbornens unter Ausbildung des π -Systems auf. Die Verknüpfung der Monomeren erfolgt durch eine racemische *cis-exo*-Verknüpfung. Die resultierende Polymerkette wird eine isotaktische Konfiguration zeigen, die sich auf die Kristallinität der Polymere auswirken wird [92,160].

6.5 Experimentelle Charakterisierung der Polynorbornene

Die Röntgendiffraktogramme der mit Palladium(II) dargestellten Polynorbornene wurden bereits im Abschnitt 5.2 eingehend vorgestellt.

Abbildung 6.11 zeigt die Röntgenweitwinkel-Diffraktogramme von Polynorbornenen, die mit den vorgestellten Chrom-Katalysatoren dargestellt wurden.

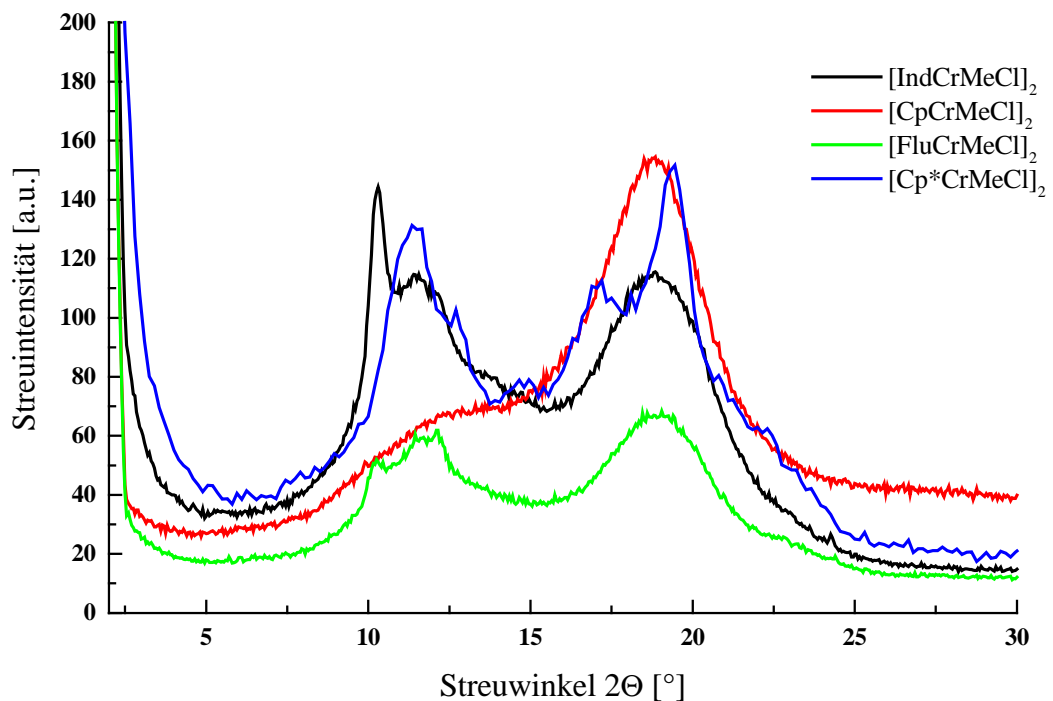


Abb. 6.11: Röntgenweitwinkel-Diffraktogramme der Polynorbornene (Cr-Katalysatoren)

Die Diffraktogramme der verschiedenen Polynorbornene unterscheiden sich in der Lage der Intensitätsmaxima und vor allem durch die Form. Das Streubild des Polynorbornens, das mit Hilfe des Cyclopentadienyl-Katalysators hergestellt wurde, zeigt den für das Norbornan typischen amorphen Halo bei einem Streuwinkel von rund $2\theta = 18^\circ$. Der zweite amorphe Halo bei kleinerem Streuwinkel ist deutlich breiter als bei dem mit

Palladium oder mit den anderen Chrom-Katalysatoren hergestellten Polynorbornenen. Unter den Chrom-Katalysatoren besitzt der Cp*-Katalysator offensichtlich den größten sterischen Anspruch. Das resultierende Polymer zeigt im Vergleich zu den anderen Polynorbornenen in Abbildung 6.11. die höchste Ordnung bezüglich der Mikrostruktur, was sich an den schärferen Peaks im Diffraktogramm äußert.

Die Streudiagramme spiegeln offensichtlich die unterschiedliche Kettenkonformation wider. Genaue Rechnungen stehen noch aus.

6.6 Zusammenfassung Kapitel 6

Die Untersuchungen zur Modifikation der Polynorbornene durch die Wahl des Katalysators zeigt, daß die Kombination aus dem voluminösen monomeren Norbornen und dem sterischen Anspruch des Katalysators einen charakteristischen Einfluß auf die Struktur des Polymers besitzt.

Ein wesentliches Ergebnis der Molekularmechanik-Simulationen zur Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von Norbornen ist, daß die Konformation des Polynorbornens bereits bei der Polymerisation festgelegt wird. Die Simulationen haben gezeigt, daß allein die Orientierung des Monomers einen sehr großen Einfluß auf die Energie des π -Systems besitzt. Der Einbau der Monomeren in die Kette erhält durch eine sterisch sehr anspruchsvolle Katalysatorstruktur, wie am Beispiel des Cp*-Katalysators exemplarisch dargestellt, einen sehr selektiven Charakter. Polynorbornen, das mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Cp*-Katalysator hergestellt wurde, zeigt im Röntgenweitwinkel-Diffraktogramm die schärfsten Reflexe.

Die Konformation der Polymerkette wird durch einen einmaligen und unveränderbaren Vorgang festgelegt. Die Mikrostruktur der Polymerkette ist somit ein Fingerabdruck des verwendeten Katalysators.

7 Modifikation der Rotationsbehinderung starrer Knäuel

Die bisherigen Abschnitte haben gezeigt, daß das Polynorbornen als starres, knäueelförmiges Polymer Eigenschaften besitzt, die zwischen denen der flexiblen Knäuel und denen der starren Stäbchen anzusiedeln sind. Durch eine geeignete Modifikation der chemischen Struktur sollte es möglich sein, die Steifigkeit des Polynorbornens zu variieren. Mit dem Norbornen, als leicht zugänglicher Grundstruktur, sollte eine große Variationsbreite unterschiedlicher Monomere zugänglich sein. Hierdurch sollten sich die strukturellen Eigenschaften des bicyclischen Grundgerüsts sowohl verstärken als auch abschwächen lassen.

Der folgende Abschnitt wird den Einfluß unterschiedlicher Modifikationen des Polynorbornens beschreiben und die resultierenden Eigenschaften durch die Untersuchung der entsprechenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufklären. Als Modifikation der Eigenschaften starrer Knäuel bzw. des Polynorbornens kommen die folgenden Möglichkeiten in Frage:

- Modifikation des Monomers durch Einführung lateraler Substituenten, z.B. Ester der Norbornencarbonsäure und der Polynorbornenimide
- Modifikation des Polymerbackbones durch Einführung von Heteroatomen, z.B. durch die Polymerisation von Polynorbornenamiden und -epoxiden
- Copolymerisation mit anderen Comonomeren, wie z.B. Ethylen, zur Darstellung von statistischen oder Block-Copolymeren

Weiterhin ist die chemische Modifikation des Norbornengerüsts durch die Einführung von Heteroatomen denkbar, wobei diese Variationsmöglichkeit zur Zeit experimentell

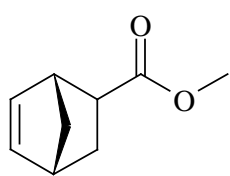
noch nicht realisiert wurde. Dieses Kapitel wird Modifikationsmöglichkeiten aufzeigen, die bereits synthetisch-präparativ realisiert worden sind. Die Beschreibung der Modellverbindungen wird sich auf einige ausgewählte Eigenschaften beschränken. Mit Hilfe dieser Modellsysteme soll die enge Beziehung zwischen mikroskopischer Strukturvariation und deren makroskopischen Auswirkungen beschrieben werden.

7.1 Modifikation durch Einführung lateraler Substituenten

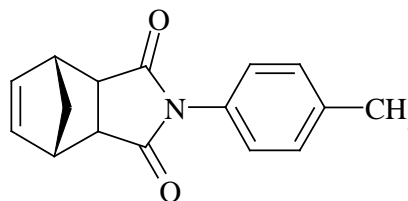
Die in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen Ergebnisse belegen den Einfluß der starren dreidimensionalen Struktur des Monomeren auf die dynamischen Eigenschaften starrer Knäuel. Die Starrheit des Polynorbornen-Grundgerüsts kann auf zwei verschiedene Arten modifiziert werden:

- Einführung eines lateralen Substituenten mit einer flexiblen Seitengruppen
- Einführung eines lateralen Substituenten mit einer starren, voluminösen und zusätzlich elektronenreichen Seitengruppe

Für die Gruppe der lateral substituierte Polynorbornene soll der Polynorbornen-carbonsäuremethylester (PN me) als Beispiel für einen flexiblen lateralen Substituenten und das Poly-N-para-tolyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureimid (PN im) als Beispiel für einen starren lateralen Substituenten betrachtet werden.



Norbornenmethylester



Norbornenimid

Abb. 7.1: Lateral substituierte Norbornene

7.1.1 Polynorbornencarbonsäuremethylester (PN me)

Polynorbornencarbonsäureester lassen sich durch vinyliche Polymerisation der entsprechenden 5-Norbornen-2-carbonsäureester mit einer Reihe unterschiedlicher Palladium-Katalysatoren darstellen. Die hochmolekularen Polymere lösen sich z.B. in Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Chlorbenzol und Toluol [179,180]. Das Verhältnis zwischen der *exo*- und der *endo*-Form des 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylesters beträgt *exo* : *endo* = 70 : 30. In den nachfolgenden Computersimulationen wurden Modellsysteme mit ausschließlich *exo*-ständigen Carbonsäuremethylester-Gruppen verwendet.

7.1.1.1 1D-Rotationspotential

Die Berechnung des eindimensionalen Rotationspotentials des Polynorbornen-carbonsäuremethylesters (PN me) erfolgt durch Molekularmechanik-Rechnungen. Für die Molekularmechanik-Simulationen wurde das *Dreiding 2.21*-Kraftfeld [51] verwendet. Intramolekulare Partialladungen wurden durch das *Charge Equilibration*-Verfahren jeweils alle 50 Rechenschritte neu berechnet. In Abbildung 7.2 ist der Torsionswinkel zwischen den beiden Monomeren bezeichnet.

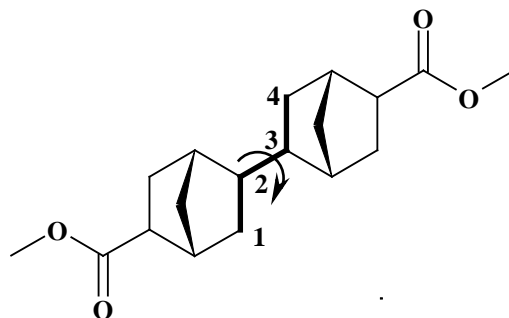


Abb. 7.2: Definition des Torsionswinkels für den dimeren Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Der Verlauf der Potentialenergie entspricht im wesentlichen dem Potentialverlauf des unsubstituierten dimeren Norbornans. Wie man aus Abbildung 7.3 erkennen kann, ist das globale Minimum bei rund 60° lokalisiert.

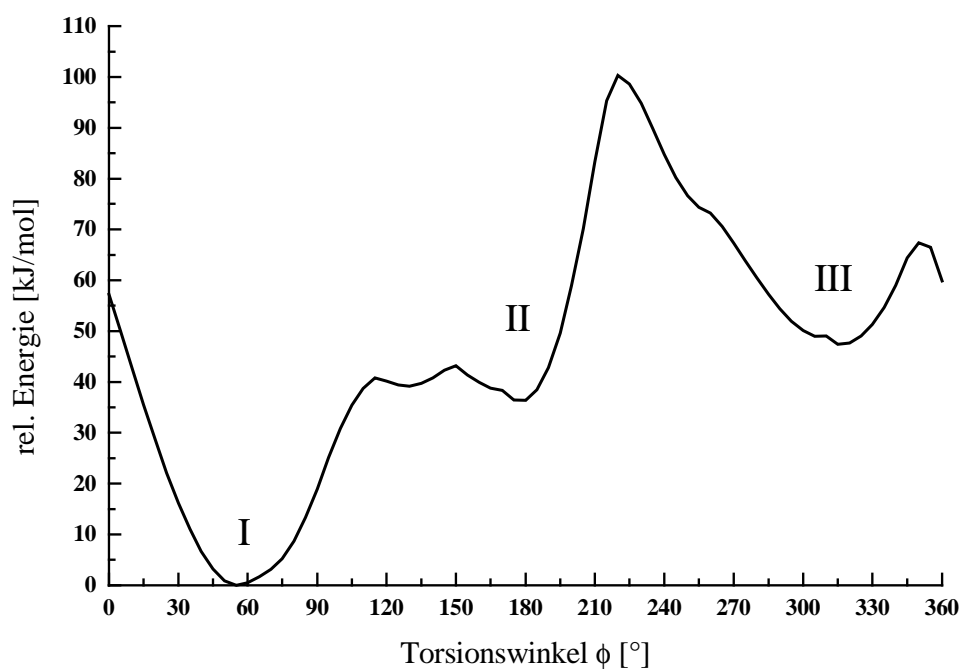


Abb. 7.3: Eindimensionales Rotationspotential für dimeren Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Die flexible Seitengruppe des Norbornen-2-carbonsäuremethylesters zeigt im Vergleich zum Rotationspotential des unsubstituierten dimeren Norbornens offensichtlich keinen Einfluß auf den Potentialverlauf. Die Lage der Potentialminima (Abbildung 7.3) gleicht der des Rotationspotentials des unsubstituierten Norbornens. Die relativen energetischen Unterschiede zwischen den Minima I und II bzw. III betragen 40 bzw. 50 kJ/mol und sind damit deutlich höher als im Fall des unsubstituierten Norbornens mit 17 bzw. 18 kJ/mol. Im Potentialverlauf fällt die hohe Rotationsbarriere zwischen den Minima I und II mit rund 100 kJ/mol, deutlich höher aus beim unsubstituierten Norbornen mit nur 55 kJ/mol.

7.1.1.2 2D-Rotationspotential trimerer Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Das Resultat der Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials für den trimeren Norbornen-2-carbonsäuremethylester in Abbildung 7.4 zeigt, daß die diskreten Minima, die beim trimeren Norbornan zu beobachten sind, durch die flexiblen Seitengruppen „delokalisiert“ werden. Die intramolekularen Partialladungen im trimeren Modellsystem, die durch die Anwesenheit der Heteroatome zu erwarten sind, wurden bei den Molekularmechanik-Rechnungen durch den Gasteiger-Marsili-Ansatz berücksichtigt.

Die Potentialenergie-Hyperfläche des trimeren Norbornen-2-carbonsäuremethylesters (Abbildung 7.4) zeichnet sich im Vergleich mit der des unsubstituierten Norbornens durch höhere Potentialbarrieren aus.

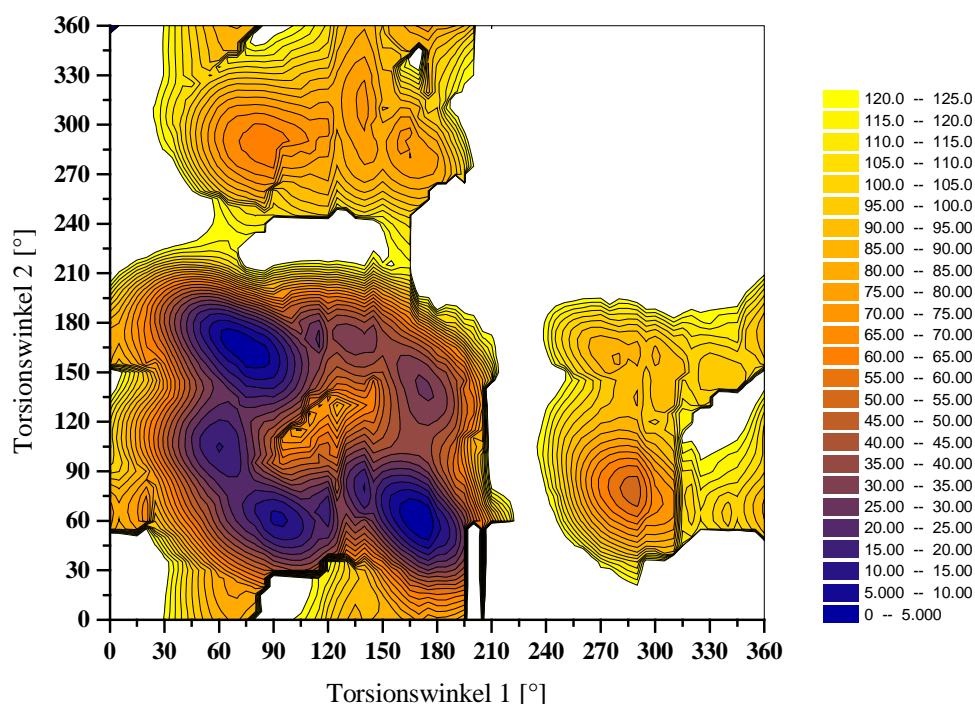


Abb. 7.4: 2D-Rotationspotential für trimeren Norbornen-2-carbonsäuremethylester (PNme)

Die Energie, die für eine Konformationsänderung aufzuwenden ist, liegt bei 120 kJ/mol. Der bei Raumtemperatur zugängliche Konfigurationsraum ist, vergleichbar mit dem des unsubstituierten Norbornens, ebenfalls sehr stark eingeschränkt. Die Rauigkeit der n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche ist größer als die des unsubstituierten Norbornens.

7.1.1.3 Lokale Kettendynamik Polynorbornencarbonsäuremethylester (12mer)

Die Untersuchung der lokalen Kettendynamik an einem Modellsystem bestehend aus 12 cis-exo-verknüpften Norbornen-2-carbonsäuremethylester-Einheiten liefert die in Abbildung 7.5 dargestellte Verteilung der Torsionswinkel bei verschiedenen Temperaturen. Aus Abbildung 7.5 ist zu erkennen, daß die erhöhte Beweglichkeit des

Polymer-Backbones bei zunehmender Temperatur auf einer Potentialaufweitung beruht. Bis zu einer Temperatur von 1100 K sind keinerlei Konformationsübergänge zu beobachten.

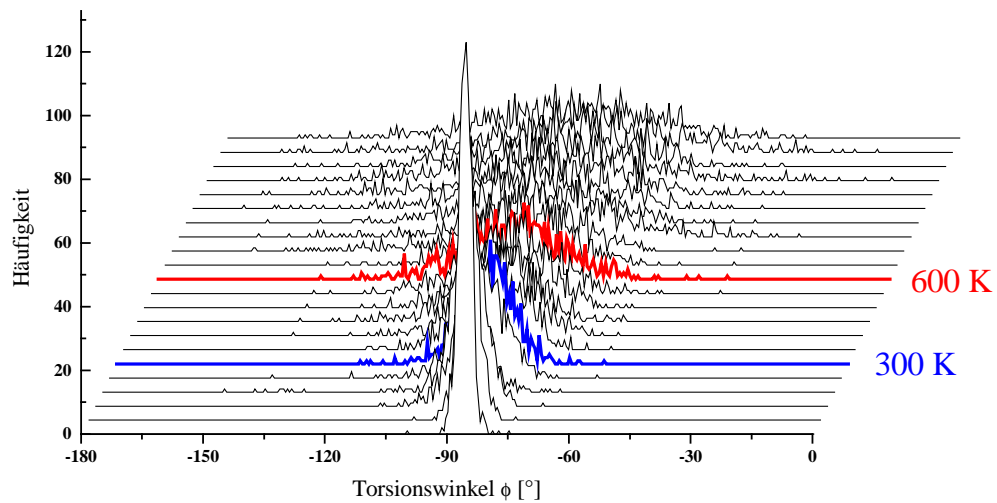


Abb. 7.5: Häufigkeit der Torsionswinkel bei verschiedenen Temperaturen (PNme)

Nähert man die in Abbildung 7.5 dargestellten Torsionswinkel-Verteilungen durch Gauß-Funktionen an, ergibt sich für die Halbwertsbreiten der eingefitteten Gauß-Funktionen eine Temperaturabhängigkeit, die aus Abbildung 7.6 durch lineare Regression erhalten wurde.

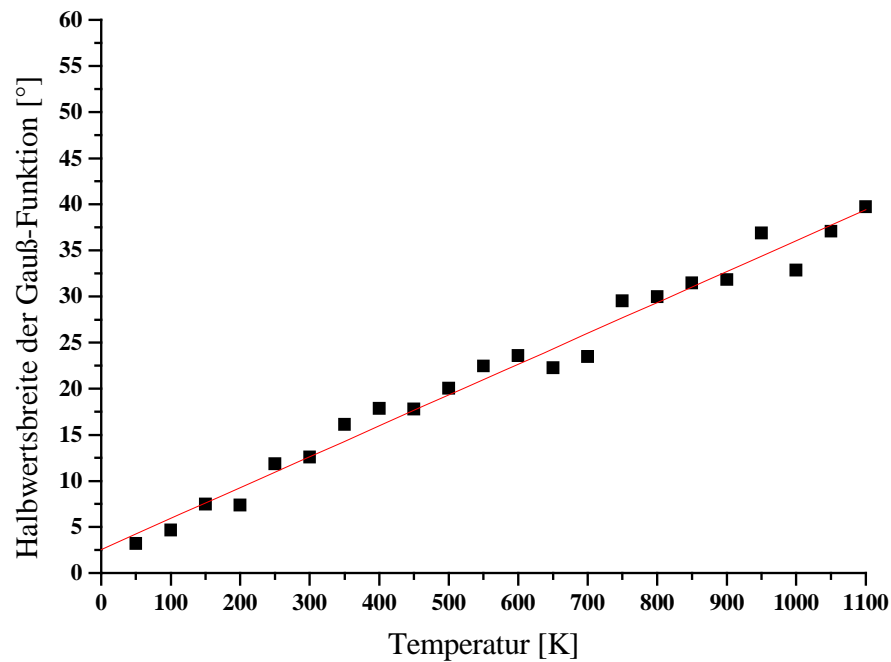


Abb. 7.6: Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen (Pnme)

Die Steigung der Regressionsgerade in Abbildung 7.6. beträgt $0,012^{\circ}/\text{K} \pm 0,002^{\circ}/\text{K}$. Der Vergleich mit dem unmodifizierten Polynorbornen in Kapitel 4.1.1.1 liefert eine niedrigere Temperaturabhängigkeit der Torsionswinkelfluktuationen. Der Achsenabschnitt der Regressionsgerade besitzt mit $2,52^{\circ} \pm 0,72^{\circ}$ einen Wert, der geringfügig größer als der des Polynorbornens ist. Die Aufweitungstendenz des Potentials des Polynorbornencarbonsäuremethylesters ist also für den n-dimensionalen Fall mit dem des unsubstituierten Polynorbornens näherungsweise vergleichbar.

7.1.1.4 Monte Carlo-Simulation Polynorbornencarbonsäuremethylester

Da die Beschreibung der Konformationseigenschaften einer Polymerkette aus 100 Norbornen-2-carbonsäuremethylester-Einheiten mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen zu fehlerhaften Ergebnissen führt, wurden Monte Carlo-Simulationen eingesetzt [181].

Hierzu wurde ein Ensemble aus 1000 Polynorbornencarbonsäuremethylester-Einzelketten, bestehend aus jeweils 100 Monomeren, generiert. Die Polymerketten wurden nach dem *Rotational Isomeric State*-Modell aufgebaut. Die Verteilung der Kettenendenabstände besitzt ein Maximum bei einem Abstand von rund 72 Å. Das charakteristische Verhältnis C_{100} berechnet für den Polynorbornencarbonsäuremethylester sich zu 7,1. Der geringere Wert für C_{100} resultiert aus der größeren Anzahl von Freiheitsgraden verglichen mit dem unsubstituierten Polynorbornen, die zu einer Aufweitung der Minima führt.

7.1.1.5 Experimentelle Charakterisierung

Bei der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Polynorbornencarbonsäuremethylester durch Röntgenweitwinkelstreuung erhält man das in Abbildung 7.8 dargestellte Diffraktogramm. Die untersuchten Proben zeigten die für das unsubstituierte Polynorbornen charakteristischen zwei amorphen Halos. Diesen Halos konnten Abstände von 4,5 Å bzw. 11 Å zugeordnet werden.

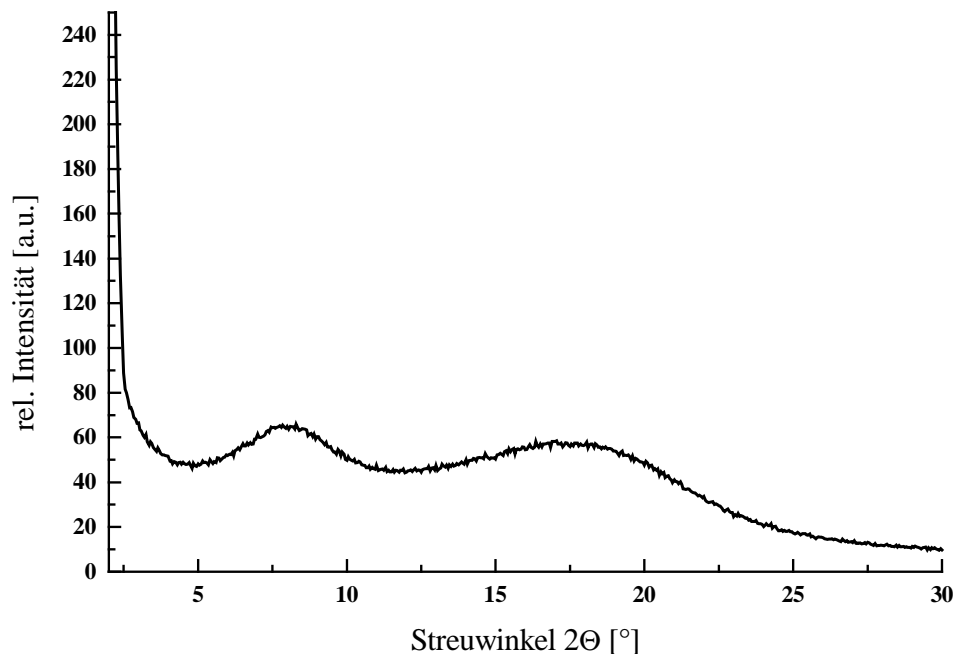


Abb. 7.8: Röntgenweitwinkel-Diffraktogramm von Polynorbornencarbonsäuremethylester (Pnme)

Die experimentelle Bestimmung der Dichte mit Hilfe der Schwebemethode liefert einen Wert von $1,19 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert liegt mit rund $0,1 \text{ g/cm}^3$ über der Dichte des unsubstituierten Polynorbornens. Das Verhältnis aus molarem Volumen V_m und Van-der-Waals-Volumen V_w liefert einen Wert von 1,41 [181]. Dieser Wert liegt noch unterhalb dem Wert von unsubstituierten Polynorbornen mit 1,43 und entspricht einem, für kristalline Polymere typischen, sehr dichten Packungsverhalten der Polymerketten.

Thermogravimetrische und differentialkalorimetrische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Glastemperatur des Polynorbornencarbonsäuremethylesters vermutlich oberhalb der Zersetzungstemperatur von 250°C liegt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der dichten Packung, die die Beweglichkeit der Polymerketten stark einschränkt.

Bei der experimentellen Untersuchung des Relaxationsverhaltens des Polynorbornencarbonsäuremethylesters durch dielektrische Relaxationsspektroskopie konnte eine Relaxation beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um eine Sekundärrelaxation der

lateralen Methylestergruppe. Die Aktivierungsenergie dieser thermisch aktivierten Relaxation beträgt 47 kJ/mol. Die Beweglichkeit der lateralen Estergruppe wird durch die Starrheit des Polymerbackbones und die dichte Packung des Polymers nicht eingeschränkt. Die gemessene Aktivierungsenergie liegt innerhalb des Energiebereichs, die bei glasig erstarrten Polymeren mit Estergruppen beobachtet werden [182,183].

7.1.2 Polynorbornenimid (PNim)

Polynorbornenimide (PNim) lassen sich durch vinyliche Polymerisation von N-para-tolyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureimid unter Verwendung von Tetrakis-acetonitril-Palladium(II)-Komplexen darstellen. Als Gegenionen der Übergangsmetall-Komplexe kommen für die Polymerisation in Eisessig BF_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- und CF_3SO_3^- in Frage [184]. Bei den nachfolgenden Computersimulationen wurden die Modellsysteme ausschließlich aus Monomeren mit *exo*-ständigen Imid-Gruppen generiert.

7.1.2.1 1D-Rotationspotential

Zur Berechnung des eindimensionalen Rotationspotentials des Polynorbornenimids wurde, analog zum Polynorbornen, davon ausgegangen, daß die Monomeren ausschließlich durch eine *cis-exo*-Verknüpfung miteinander verbunden sind.

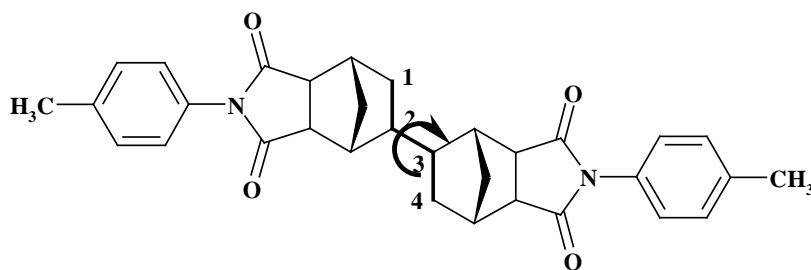


Abb. 7.10: Definition des Torsionswinkels für dimeres Norbornenimid (PNim)

Bereits aus der Strukturformel des dimeren Norbornenimids in Abbildung 7.10 läßt sich der sterische Anspruch des Monomers erkennen.

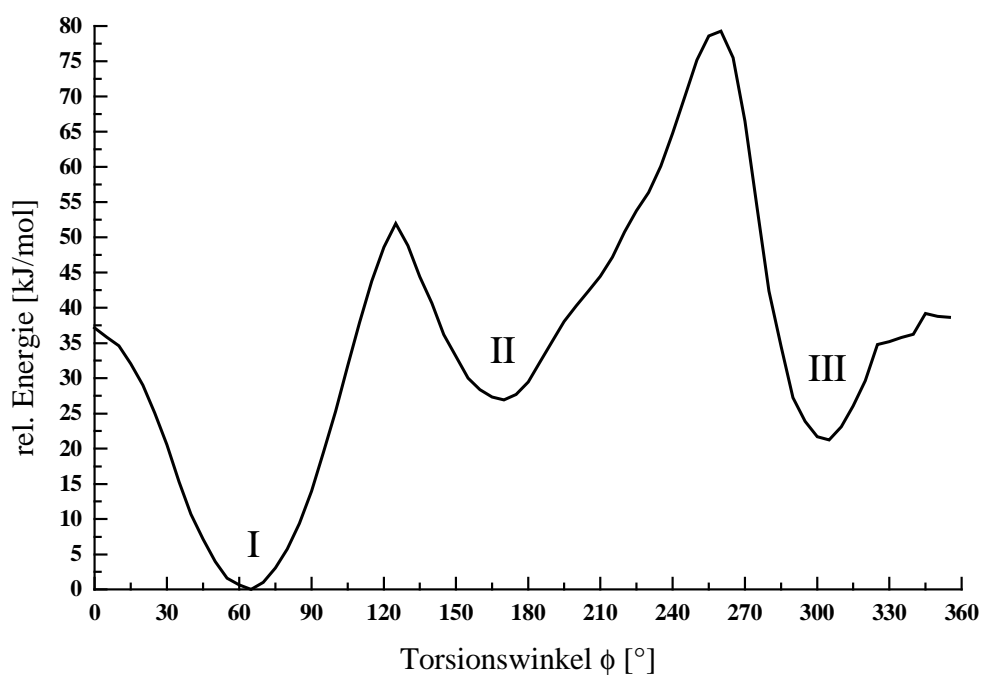


Abb. 7.11: Potentialverlauf 1D-Rotationspotential PNim

Der Vergleich des eindimensionalen Rotationspotentials in Abbildung 7.11 mit dem des unsubstituierten Polynorbornens zeigt qualitativ denselben Potentialverlauf. Der Unterschied zum unsubstituierten Norbornen besteht darin, daß die Rotationsbarriere für

die vollständige Rotation um die zentrale Bindung im dimeren Norbornenimid mit rund 80 kJ/mol deutlich höher liegt als im eindimensionalen Rotationspotential des unsubstituierten dimeren Norbornans. Im Potentialverlauf fällt die, im Vergleich zum unsubstituierten Norbornen, um 15 kJ/mol höhere Potentialbarriere zwischen den Minima I und II auf.

7.1.2.2 2D-Rotationspotential des trimeren Norbornenimids

Das Modellsystem des trimeren Norbornenimids unterscheidet sich von den bisherigen durch das Vorliegen eines voluminösen, starren lateralen Substituenten mit hohem sterischen Anspruch in Kombinationen mit elektronenreichen Heteroatomen bzw. einem aromatischen Ringsystem. Das in Abbildung 7.12 dargestellte Modellsystem zur Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials läßt erwarten, daß sich die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen und den aromatischen Systemen der lateralen Substituenten charakteristisch auf das zweidimensionale Rotationspotential auswirken.

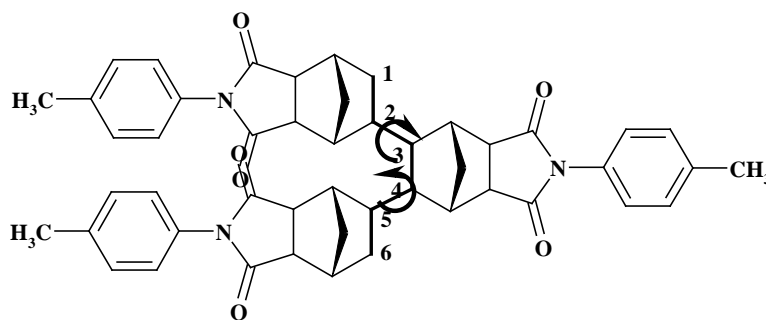


Abb. 7.12: Definition der Torsionswinkel für das zweidimensionale Rotationspotential für PNim

Die Potentialenergie-Hyperfläche des trimeren Norbornenimids in Abbildung 7.13 zeigt nur einige wenige energetisch bevorzugte Konformationen, die an den dunkelblauen Farbtönen zu erkennen sind. Bei höheren Energien von rund 25 kJ/mol bilden diese Minima einen einzigen großen, energetisch bevorzugten Konfigurationsraum.

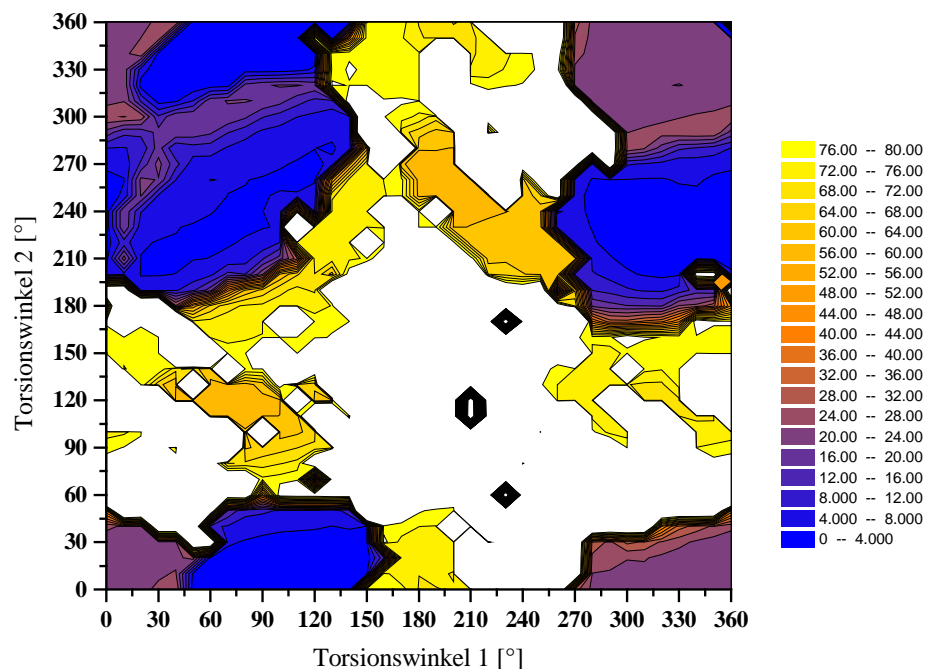


Abb. 7.13: 2D-Rotationspotential für trimeres PNim
(Energien in kJ/mol)

Die niedrigliegenden Minima auf dieser Potentialenergie-Hyperfläche entstehen typischerweise durch Kombinationen der Potentialminima des eindimensionalen Rotationspotentials, wie z.B. 60° und 200°, 60° und 320°, 320° und 220° oder 320° und 320°. Konformationsübergänge sind in diesem Rotationspotential erst mit Energien von mindestens 80 kJ/mol möglich. Der Übergang erfolgt dann stets in dasselbe Minimum, da keine weiteren Minima auf der Potentialenergie-Hyperfläche vorhanden sind.

7.1.2.3 Lokale Kettendynamik 12er-Kette Polynorbornenimid

Untersucht man die lokale Kettendynamik der Polynorbornenimide mit einem Modellsystem aus 12 Monomeren, so zeigt sich die in Abbildung 7.14 abgebildete Torsionswinkel-Verteilung als Funktion der Temperatur.

Man erkennt, daß ähnlich wie beim unsubstituierten Polynorbornen, unterhalb 750 K lediglich eine Potentialverbreiterung zu beobachten ist. Oberhalb dieser Temperatur wird ein zweites diskretes Maximum beobachtet.

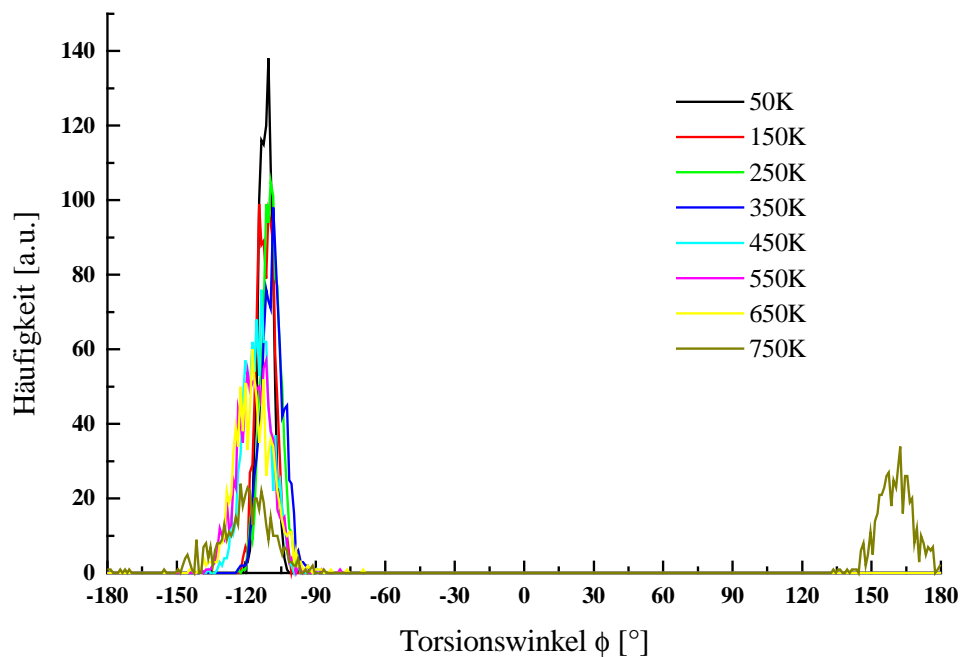


Abb. 7.14: Temperaturabhängigkeit der Torsionswinkel-Verteilung für PNim

Nähert man die Häufigkeitsverteilungen durch Gauß-Funktionen an, so erhält man eine Gerade, die in Abbildung 7.15 abgebildet ist.

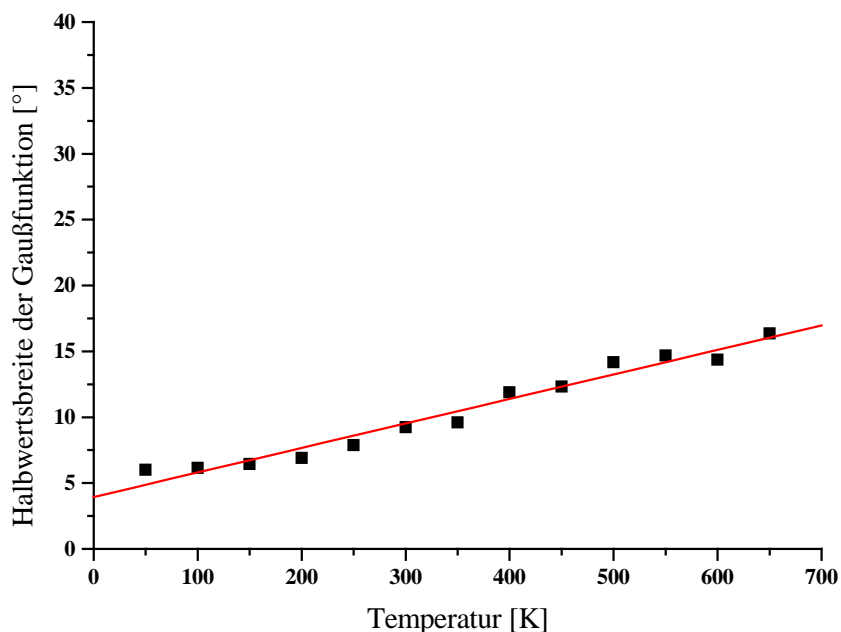


Abb. 7.15: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Fluktuationen

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite beträgt im Falle des Polynorbornenimids $0,018^{\circ}/\text{K} \pm 0,001^{\circ}/\text{K}$. Der Achsenabschnitt beträgt $4,1^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$. Die Steigung der Regressionsgerade liegt unterhalb der des Polynorbornens. Auf die Bedeutung dieser beiden Parameter wurde weiter oben eingegangen.

7.1.2.4 Molekulardynamik-Simulation Polynorbornenimid 50er-Kette

Aus Hardwaregründen konnte bei den Molekulardynamik-Simulationen des Polynorbornenimids lediglich eine Polymerkette bestehend aus 50 Monomeren (1700 Atome) unter Berücksichtigung der Partialladungen durch den Gasteiger-Marsili-Ansatz [66] behandelt werden. Die Beschränkung war erforderlich, um die Polymerkette in einer hinreichend kurzen Zeit mit Ladungen zu simulieren. Zur Untersuchung der

zeitlichen Entwicklung der Kettendimensionen wurde ein repräsentatives Intervall von 100 ps Simulationszeit aus der Molekulardynamik-Trajektorie ausgewählt.

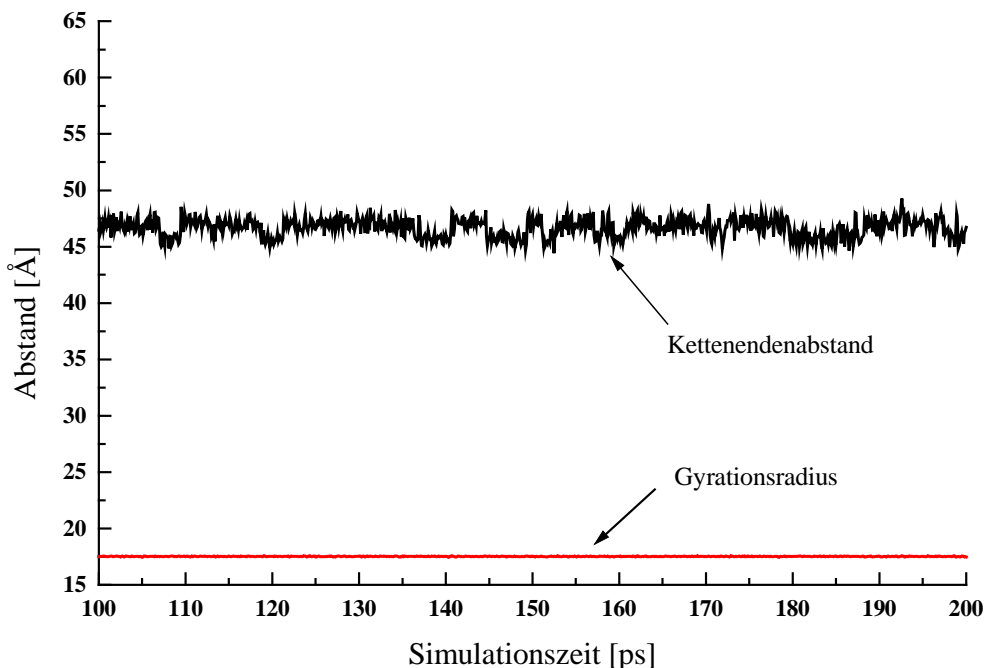


Abb. 7.16: Molekulardynamik-Simulation PNim bei 300 K

Abbildung 7.16 zeigt, daß der Abstand der Kettenenden und der Gyrationsradius der Polynorbornenimid-Kette nur sehr wenig um deren Mittelwerte von rund 47,5 Å bzw. 18,1 Å fluktuieren. Die thermischen Fluktuationen belaufen sich auf 1,3 Å bzw. auf 0,1 Å. Das Verhältnis aus $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert einen Wert von 7,1, was auf eine Kettengestalt zwischen einem Gauß-Knäuel und einem starren Stäbchen hinweist. Die Berechnung des charakteristischen Verhältnisses C_{50} liefert bei 300 K einen Wert von 6,1.

Führt man dieselbe Molekulardynamik-Simulation bei 600 K durch (Abb. 7.17), zeigen sich interessante Effekte. Die Kombination aus sterischem Anspruch der Monomere und den elektronischen Wechselwirkungen der lateralen Substituenten führt zu einer Expansion des Kettenendenabstandes und des Gyrationsradius.

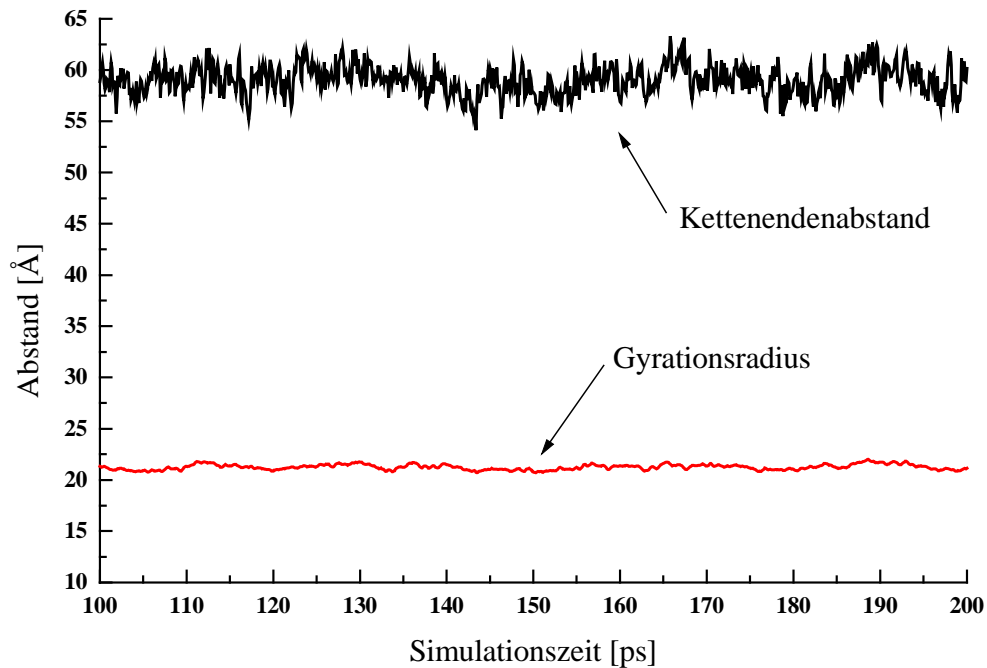


Abb. 7.17: Molekulardynamik-Simulation PNim bei 300 K

Bei erhöhter Temperatur, d.h. 600 K, zeigt die Polynorbornenimid-Kette im Mittel einen Kettenendenabstand von rund 59,5 Å, während dessen Fluktuationen etwa 3,1 Å betragen. Für den Gyrationsradius findet man einen Mittelwert von 21,5 Å bzw. Fluktuationen von 0,5 Å. Das Verhältnis aus $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert bei einer Temperatur von 600 K einen Wert von 7,5, was auf einen Übergang zu einer starren, stärker stäbchenförmigeren Kettengestalt hinweist. Die Berechnung des charakteristischen Verhältnisses C_{50} liefert bei 300 K einen Wert von 9,5.

Der Vergleich der Kettendimensionen bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuum zeigt, daß sowohl der Kettenendenabstand als auch der Gyrationsradius der Polynorbornenimidkette mit steigender Temperatur zunehmen. Durch die thermisch bedingte, erhöhte Beweglichkeit des Polymerbackbones führt die elektrostatische Abstoßung der lateralen Substituenten zu einer Aufweitung der Kettendimensionen. Der

Temperaturkoeffizient τ der ungestörten Kettendimension berechnet sich nach der folgenden Gleichung [1]:

$$\tau = \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dT} \quad (7.1)$$

Aus den Molekulardynamik-Simulationen für die Polynorbornenimide bei 300 K und 600 K berechnet sich dieser Koeffizient zu $1,502 \cdot 10^3 d \ln \langle r_0^2 \rangle / dT$. Ähnliche positive thermische Ausdehnungskoeffizienten der Kettendimension findet man bei ataktischem Polystyrol (aPS) mit $0,3 \cdot 10^3 d \ln \langle r_0^2 \rangle / dT$ [185] oder bei Polydimethylsiloxan (PDMS) mit $0,78 \cdot 10^3 d \ln \langle r_0^2 \rangle / dT$ [186].

7.1.2.5 Experimentelle Charakterisierung

Polynorbornenimide zeichnen sich durch eine Reihe von Besonderheiten gegenüber den unsubstituierten Polynorbornenen aus.

Das Röntgenweitwinkel-Diffraktogramm (WAXS) in Abbildung 7.18 dokumentiert grundsätzlich den amorphen Charakter des Polynorbornenimids. Überraschend ist jedoch die Tatsache, daß das Polynorbornenimid im Gegensatz zu den beiden Halos des unsubstituierten Polynorbornens drei amorphe Halos aufweist. Im Diffraktogramm des Polynorbornenimids sind die beiden Halos bei großen Winkel sehr breit. Die entsprechenden Abstände auf mikroskopischer Ebene lassen sich 16,2 Å, 6,7 Å sowie 5,2 Å zuordnen.

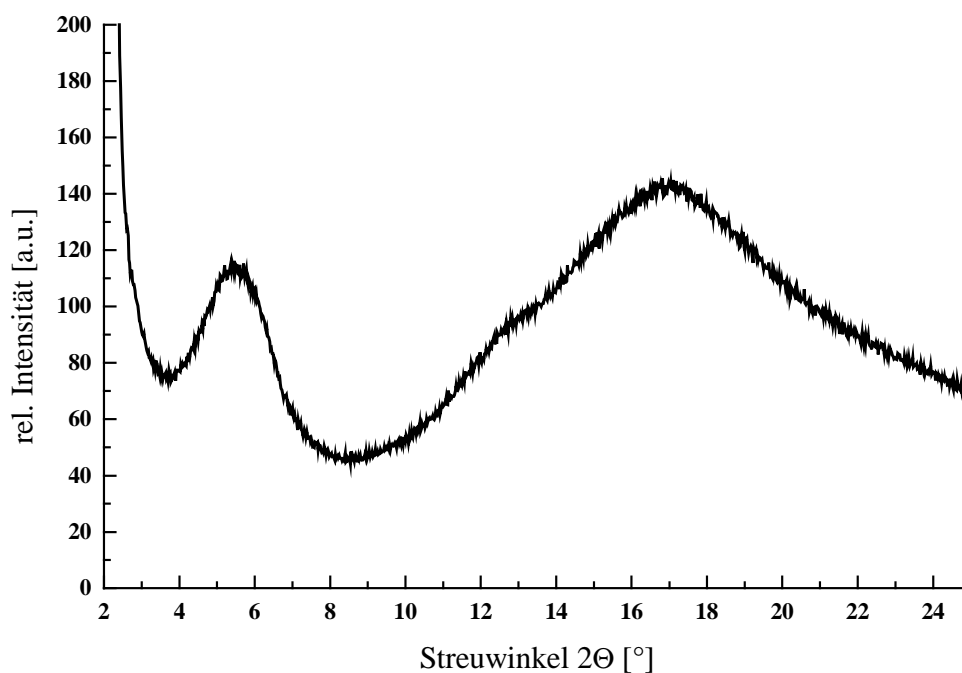


Abb. 7.18: Röntgen-Weitwinkel-Diffraktogramm (WAXS) von Polynorbornenimid (PNim)

Der größte Abstand lässt sich mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen und Molekulardynamik-Simulationen an der Einzelkette als Durchmesser einer starren, röhrenartigen Kettenkonformation zuordnen (Abbildung 7.19).

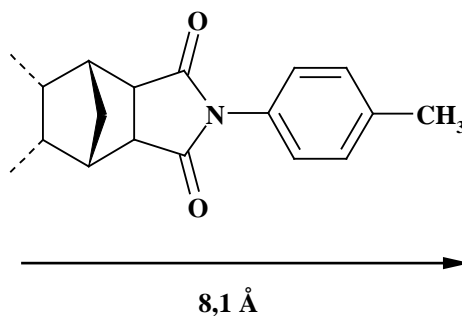


Abb. 7.19. Länge des monomeren Norbornenimids aus quantenmechanischen Rechnungen

Die differentialkalorimetrische Untersuchung (DSC) der Glasumwandlung liefert für das Polynorbornenimid eine hohe Glasumwandlungstemperatur von 370°C (Abb. 7.20). Die Glasumwandlung des unsubstituierten Polynorbornens konnte bei einer Temperatur von 210°C beobachtet werden [82].

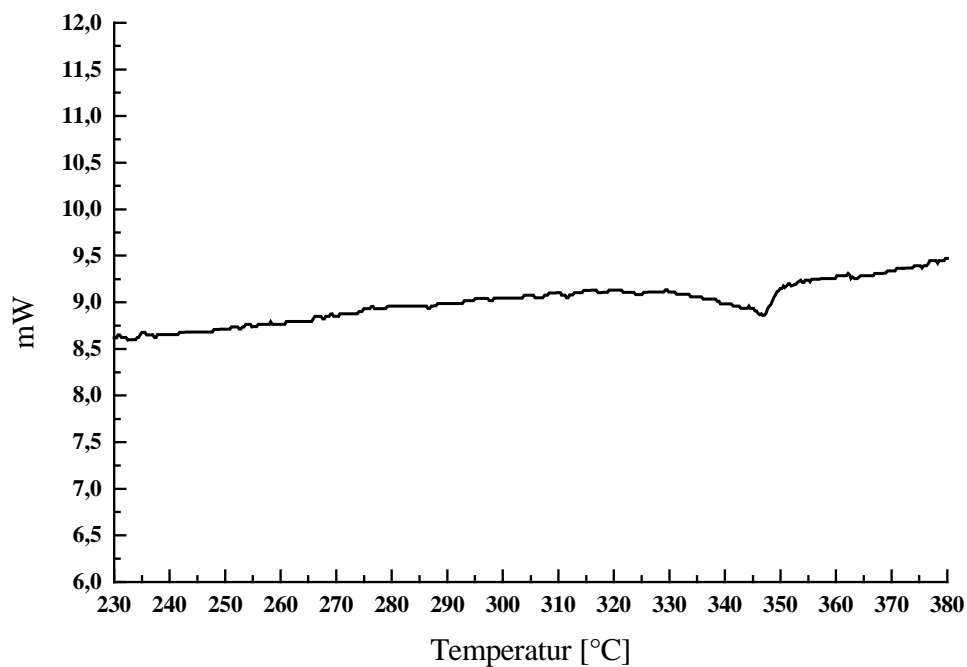


Abb. 7.20: Differentialkalorimetrische Bestimmung der Glastemperatur von Polynorbornenimid

Die Bestimmung der Dichte mit Hilfe der Schwebemethode liefert einen sehr hohen Wert von 1,247 g/cm³. Das Verhältnis aus molarem Volumen V_m und Van-der-Waals-Volumen liefert V_w einen Wert von 1,39, was auf ein sehr dichtes Packungsverhalten der Polymerketten schließen lässt.

7.2 Modifikation des Polymerbackbones durch Heteroatome

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation der Flexibilität der Polynorbornene bietet der Einbau von Heteroatomen in das Polymerbackbone. Durch diese Möglichkeit zur Strukturvariation lassen sich verschiedene funktionelle Gruppen in das Polymer einfügen, die weitergehende Modifikationen erlauben. Am Beispiel von zwei ausgewählten Modellsystemen, dem Polynorbornenoxid (PNOx) und Polynorbornenamid (PNam), sollen die in Abbildung 7.21 gezeigten Möglichkeiten zur Modifikation des Polymerbackbones vorgestellt werden.

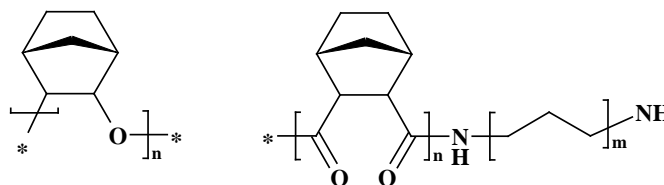


Abb. 7.21: Backbone-modifizierte Polynorbornene (PNOx, PNam)

7.2.1 Polynorbornenamide (PNam)

Polynorbornenamide lassen sich in homogener Phase durch Polykondensation von Norbornandicarbonsäurechlorid zusammen mit Ethandiamin-1,2 darstellen [187]. Diese Reaktion erlaubt die einfache Variation der Eigenschaften über den Spacer durch eine geeignete Wahl der Amin-Komponente. Die Polynorbornenamide sind in wasserfreier Ameisensäure löslich. Die Präparation der Polyamide aus Lösung ist aufgrund des Lösemittels nur eingeschränkt möglich.

7.2.1.1 1D-Rotationspotential

Zur Betrachtung des eindimensionalen Rotationspotentials wurde vom einfachsten Fall ausgegangen, d.h. von der Annahme, daß die verwendete Amin-Komponente keine Methylen-Gruppen enthält. Betrachtet man die Amid-Gruppe zwischen zwei Norbornan-Einheiten als planar und starr, finden sich im Polynorbornenamid zwei rotierbare Bindungen.

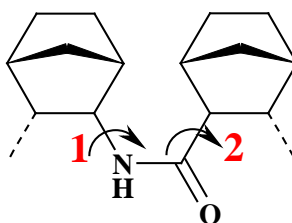


Abb. 7.22: Rotierbare Bindungen im dimeren Norbornenamid

Bei der Berechnung der einzelnen Rotationspotentiale mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen wurde der Torsionswinkel schrittweise um 1° gedreht und das resultierende molekulare System hinsichtlich der Energie minimiert. Die Partialladungen im Modellsystem wurden mit Hilfe des Gasteiger-Marsili-Ansatzes berücksichtigt.

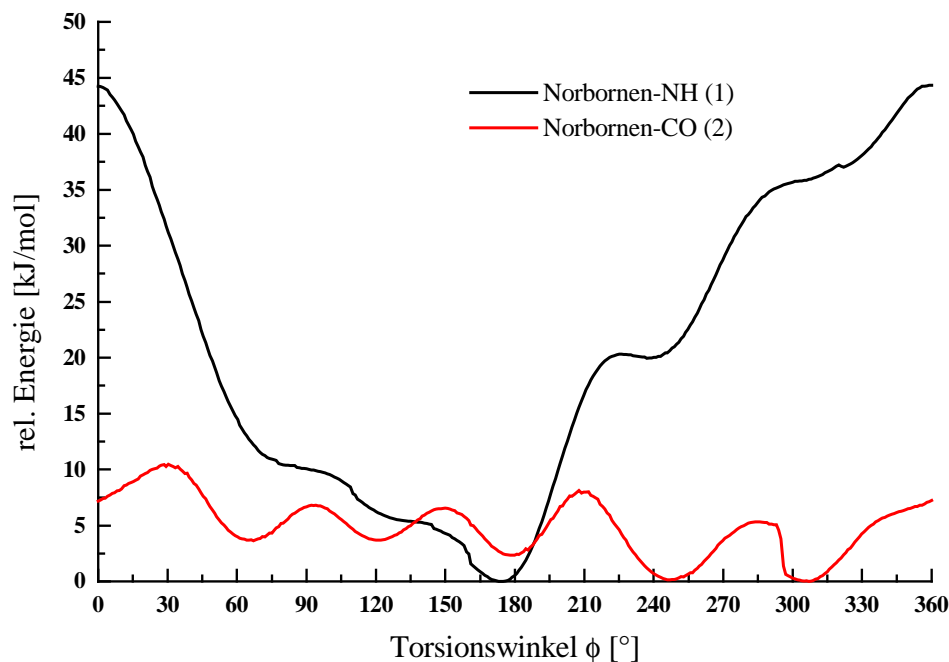


Abb. 7.23: Eindimensionale Rotationspotentiale im dimeren Norbornenamid

Aus Abbildung 7.23 ist erkennbar, daß die planare Anordnung der an der Definition der Torsion 1 beteiligten Atome eine energetisch bevorzugte Konformation bildet. Die Planarität wird durch das Potentialminimum bei einem Torsionswinkel von 180° gewährleistet. Für Torsion 2, d.h. Drehung der Bindung zwischen der Carboxyl-Gruppe und dem Norbornangerüst, ergibt sich ein globales Minimum bei 310° . Da die Potentialminima bei 305° und 245° näherungsweise dieselbe Energie besitzen, sollten beide Minima gleich stark besetzt sein.

Die dynamischen Eigenschaften der Polynorbornenamids werden durch zwei Torsionen 1 und 2 (Abb. 7.22) bestimmt. Es ist zu erwarten, daß die Rotationspotentiale der Bindungen zwischen der starren Amid-Gruppe und den Norbornan-Einheiten unabhängig voneinander sind. Diese Vermutung kann durch die Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials unter Berücksichtigung dieser beiden Bindungen überprüft werden.

7.2.1.2 2D-Rotationspotential Polynorbornenamid(PNam)

Bei der Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials wurde dasselbe Modellsystem wie in Abschnitt 7.2.1.1 verwendet. Beide Torsionswinkel wurden schrittweise um jeweils 5° geändert und anschließend die entsprechende Potentialenergie unter Berücksichtigung der Partialladungen berechnet. Die Potentialenergie-Hyperfläche in Abbildung 7.24 wurde durch 1369 Rechnungen an einzelnen Strukturen generiert.

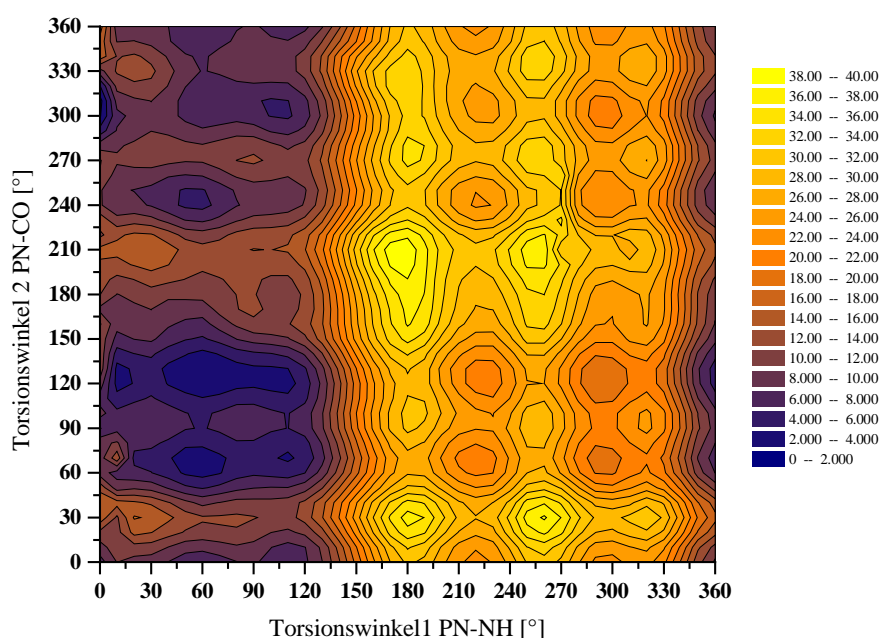


Abb. 7.24: 2D-Rotationspotential von Norbornenamid
(Energien in kJ/mol)

Aus der in Abbildung 7.24 dargestellten Potentialenergie-Hyperfläche erkennt man, daß die Drehung um die PN-CO-Bindung (Abb. 7.22 (1)) eine deutlich niedrigere Potentialbarriere besitzt als die Drehung um die PN-NH-Bindung (Abb. 7.22 (2)). Die zweidimensionale Potentialenergie-Hyperfläche zeigt weiterhin, daß die beiden betrachteten Torsionen weitgehend unabhängig voneinander sind. Der Verlauf des

eindimensionalen Rotationspotentials von Torsion 1 bzw. Torsion 2 lässt sich in Abbildung 7.24 wiederfinden. Über einen Schnitt der Potentialenergie-Hyperfläche bei konstantem Torsionswinkel ϕ erhält man wieder den Potentialverlauf des eindimensionalen Rotationspotentials. Die Drehung um die PN-CO-Bindung hat eine um rund 10 kJ/mol niedrigere Potentialbarriere als die Drehung um die PN-NH-Bindung. Die Höhe der Rotationsbarriere für die vollständige Drehung um die PN-CO-Bindung besitzt eine Potentialbarriere von 10 kJ/mol. Es ist daher zu erwarten, daß längere Ketten kollabieren.

7.2.1.3 Lokale Kettendynamik 12er-Kette Polynorbornenamid (PNam)

Zur Untersuchung der lokalen Kettendynamik wurde ein Modellsystem aus 12 *cis-exo*-verknüpften Monomeren verwendet. Die beiden unterschiedlichen Bindungen, mit denen die Norbornan-Einheiten mit dem jeweiligen „Comonomer“ verbunden sind, wurden einzeln untersucht. Abbildung 7.25 zeigt die lokale Kettendynamik für die „Amid-Torsion“.

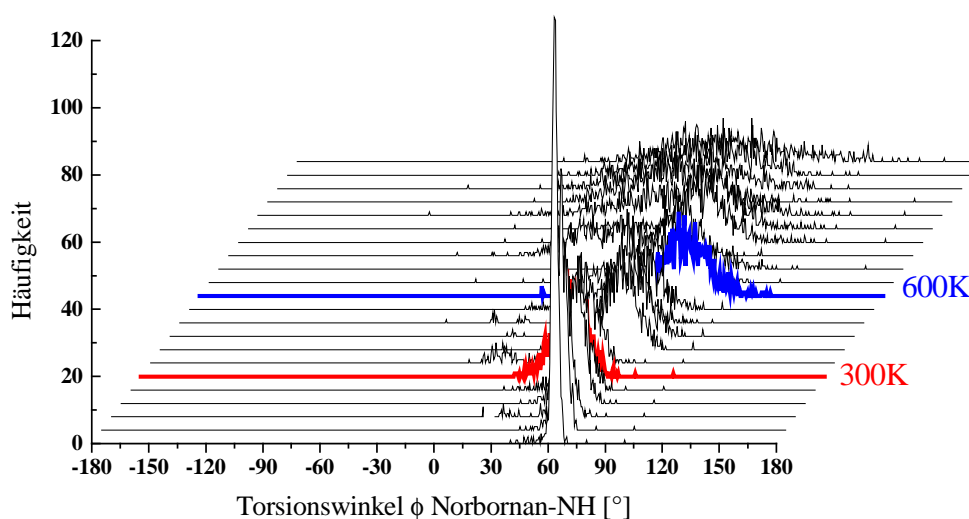


Abb. 7.25: Temperaturabhängigkeit der Torsionswinkelfluktuationen (PNam, NH-Torsion)

Abbildung 7.26 zeigt die Zunahme der Torsionswinkel-Fluktuationen der „Carboxyl-Torsion“ mit zunehmender Temperatur.

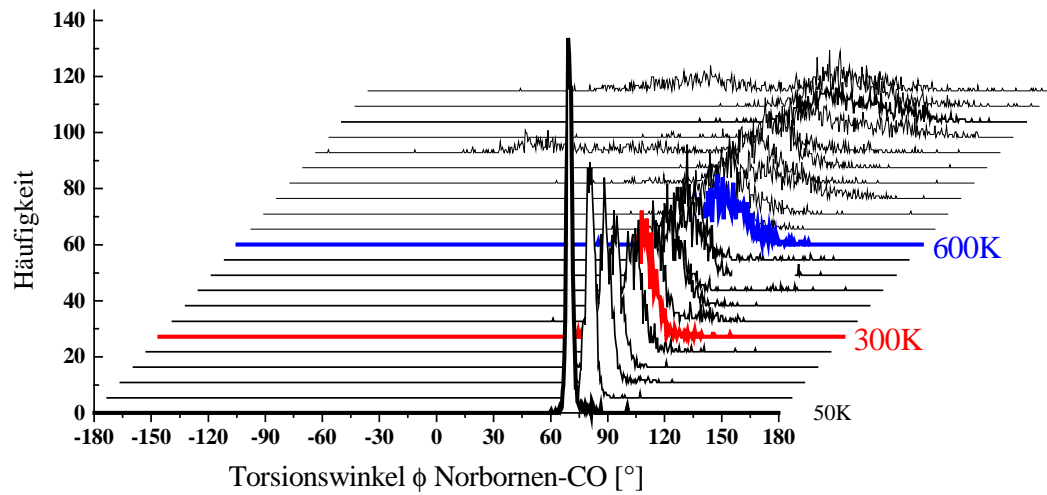


Abb. 7.26: Temperaturabhängigkeit der Torsionswinkel-Fluktuationen (PNam, CO-Torsion)

Zur Quantifizierung der Torsionswinkel-Fluktuationen wurden in Abbildung 7.27 die entsprechenden Halbwertsbreiten gegen die Temperatur aufgetragen.

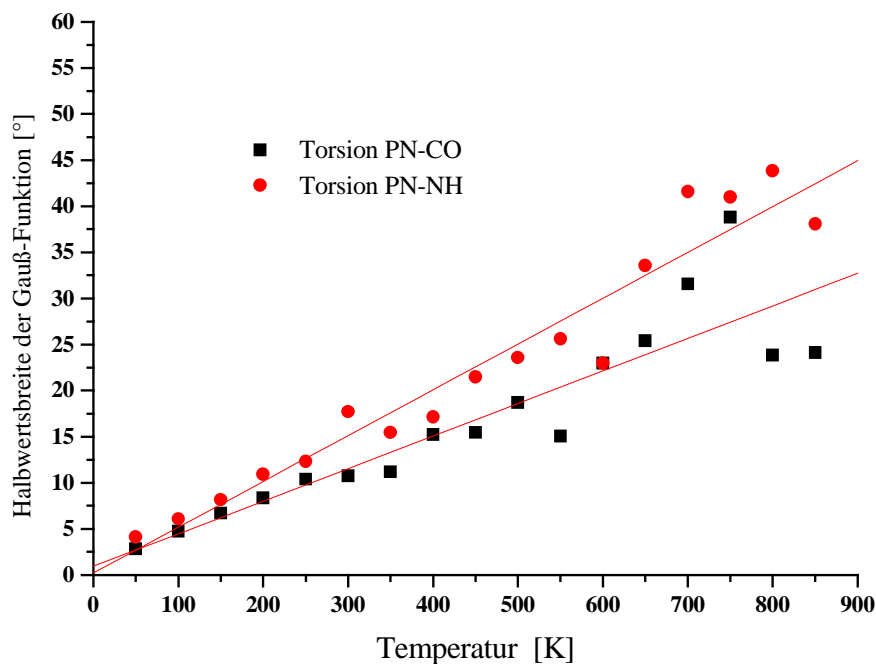


Abb. 7.27: Halbwertsbreiten der Torsionswinkel-Fluktuationen als Funktion der Temperatur

Die Steigung der Regressionsgeraden für die „Amid-Torsion“ beträgt $0,066^{\circ}/\text{K} \pm 0,053^{\circ}/\text{K}$, die der „Carboxyl-Torsion“ $0,035^{\circ}/\text{K} \pm 0,034$. Die Aufweitungstendenz des Konfigurationsraums der PN-NH-Bindung ist gegenüber der PN-CO-Bindung stärker ausgeprägt, der extrapolierte Bereich bei $T = 0 \text{ K}$ ist allerdings ungewöhnlich breit.

7.2.1.4 Molekuldynamik-Simulation von Polynorbornenamid (PNam)

Die Molekuldynamik-Simulation einer Polynorbornenamid-Kette aus 100 *cis-exo*-verknüpften Monomeren wurde bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt. In Abbildung 7.28 ist die zeitliche Entwicklung des Kettenendenabstandes und des Gyrationradius dargestellt.

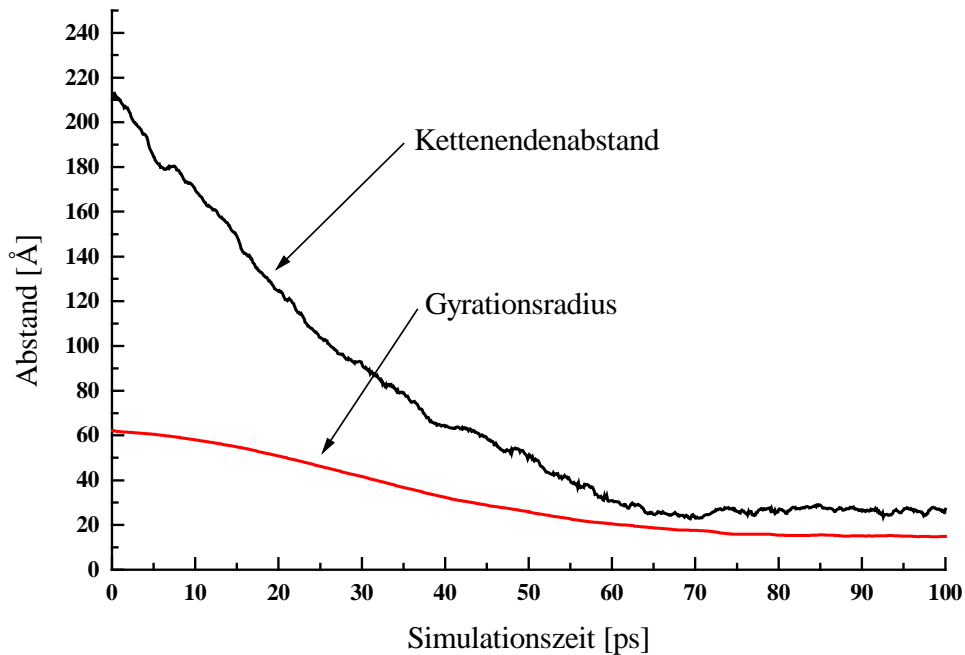


Abb. 7.28: Molekulardynamik-Simulation von Polynorbornenamid (PNam)

Ein wesentliches Ergebnis dieser Molekulardynamik-Simulation im Vakuum ist, daß die Polymerkette kollabiert. Abbildung 7.28 zeigt, daß der Abstand der Kettenenden und der Gyrationsradius der Polynorbornenamid-Kette nach rund 80 ps um deren Mittelwerte von rund 26,8 Å bzw. 15,2 Å fluktuieren. Die thermischen Fluktuationen belaufen sich auf 1,1 Å bzw. auf 0,2 Å. Das Verhältnis aus $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert einen Wert von 3,1, welcher charakteristisch für eine vollständig kollabierte Kette ist. Die Berechnung des charakteristischen Verhältnisses C_{50} liefert bei 300 K einen Wert von 1,0. Das Kollabieren der Polymerkette ist auf das Vorliegen von zwei näherungsweise unabhängigen Torsionen mit niedrigen Potentialbarrieren zurückzuführen.

7.2.1.5 Experimentelle Charakterisierung

Die strukturellen Eigenschaften der Polynorbornenamide variieren mit der Spacerlänge der verwendeten Amin-Komponente. Aus den Ergebnissen der Röntgenweitwinkel-Experimente erkennt man eine deutliche Korrelation zwischen der Lage der amorphen Halos und der Spacerlänge der Amin-Komponente. Abbildung 7.29 zeigt zwei Streudiagramme von Polynorbornenamiden mit unterschiedlichen aliphatischen Spacern.

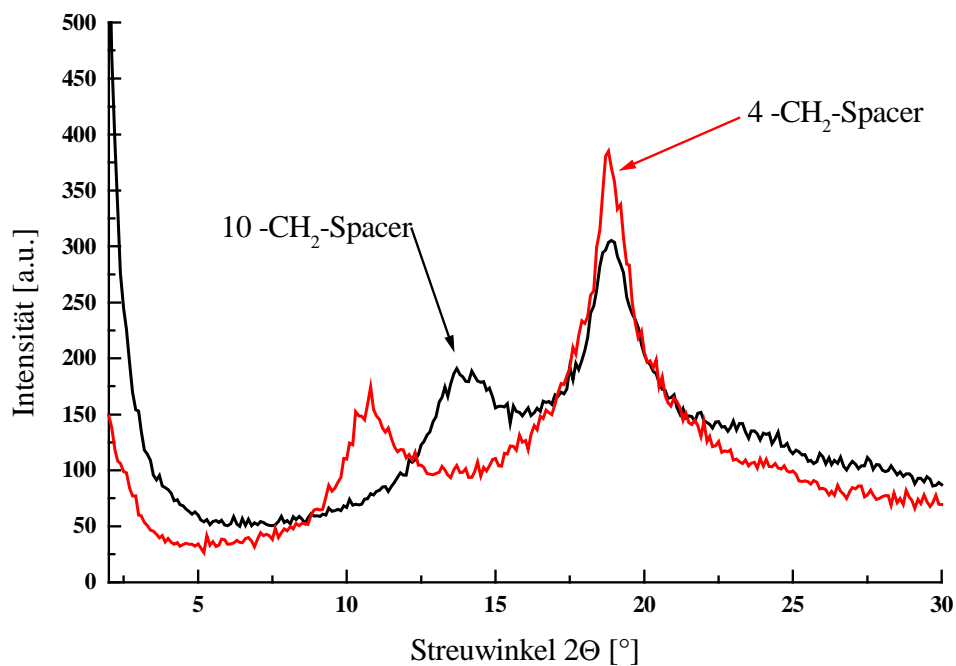


Abb. 7.29: Röntgenweitwinkel-Diffraktogramme verschiedener Polynorbornenamide (PNam)

Die relativ schmalen amorphen Halos in Abbildung 7.29 lassen die Spekulation über eine schwache hexagonale Ordnung der Polynorbornenamide zu [188]. Durch Tempern der Proben konnte keine Verbesserung der Ordnung herbeigeführt werden.

Die differentialkalorimetrische Untersuchung der Polynorbornenamide liefert ebenfalls eine deutliche Korrelation der gemessenen Glasstemperatur mit der Länge des verwendeten aliphatischen Spacers in der Polymerkette. Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht über die gemessenen Glasstemperaturen der Polynorbornenamide [187].

Tabelle 7.1:

Abhängigkeit der Glasstemperatur als Funktion der Länge der aliphatischen Spacer

Anzahl der (-CH ₂ -)-Gruppen	Glasstemperatur [°]
10	119
8	132
6	134
4	155
3	250

Aus Tabelle 7.1 geht hervor, daß die Glasstemperatur der Polynorbornenamide mit wachsender Länge des aliphatischen Spacers abnimmt.

Die Dichte der Polynorbornenamide konnte mit Hilfe der Schwebemethode zu 1,13 g/cm³ bestimmt werden. Die Untersuchung des Packungsverhaltens durch das Verhältnis aus molarem Volumen V_m und Van-der-Waals-Volumen V_w liefert einen Wert von 1,46. Dieser Wert entspricht einem Packungsverhalten, der typischerweise bei kristallinen Polymeren gefunden wird.

7.2.2 Polynorbornenoxide (PNox)

Polynorbornenoxide lassen sich durch kationische Polymerisation von *exo*-2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]heptan darstellen [188]. Die Betrachtung der Polynorbornenoxide wird sich auf den Grenzfall des *cis-exo*-verknüpften Polymers beschränken. Aufgrund des kationischen Mechanismus sind bei der Polymerisation ist neben der 2,3- auch die 2,7-Verknüpfung zu beobachten [189].

Polynorbornenoxide besitzen als charakteristisches Merkmal den sp^3 -hybridisierten Sauerstoff als flexiblen Spacer zwischen den einzelnen Norbornan-Einheiten. Abbildung 7.30 zeigt einen entsprechenden Kettenausschnitt.

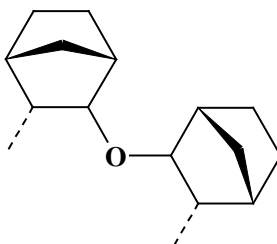


Abb. 7.30: Kettenausschnitt aus Polynorbornenoxid (PNox)

Es ist zu erwarten, daß die dynamischen Eigenschaften des Polynorbornenoxids durch die zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrade des Sauerstoffs bzw. durch das sehr breite Potentialminimum des eindimensionalen Rotationspotentials beeinflußt werden.

Bei den folgenden Computersimulationen wurden die Partialladungen durch Anwendung des *Charge Equilibration*-Verfahrens alle 50 Rechenschritte neu berechnet.

7.2.2.1 1D-Rotationspotential Polynorbornenoxid

Aufgrund der Symmetrieebene in Abbildung 7.30 wurde zur Berechnung des eindimensionalen Rotationspotentials der Torsionswinkel durch das Sauerstoffatom gelegt.

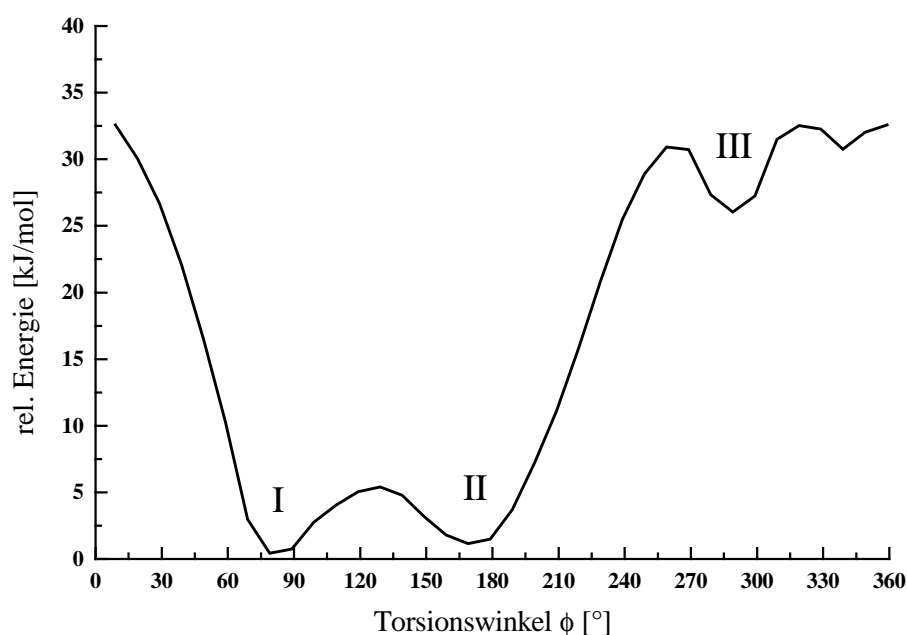


Abb. 7.31: 1D-Rotationspotential für Polynorbornenoxid (PNox)

Bei der Berechnung des Rotationspotentials für das dimere Norbornenoxid führt die Flexibilität des sp^3 -hybridisierten Sauerstoffspacers zu einem Potentialverlauf, der deutlich von dem des dimeren Norbornans abweicht (Abbildung 7.31). Die Minima I und II bei 80° bzw. 170° sollten aufgrund ihrer geringen energetischen Unterschiede bei Raumtemperatur gleichmäßig besetzt sein. Die niedrige Potentialbarriere zwischen diesen Minima wird mit einer Höhe von rund 5 kJ/mol bereits bei Raumtemperatur überwunden werden [1]. Hierdurch ist ein breiter Torsionswinkel von rund 90° besetzt. Die Potentialbarriere für die vollständige Rotation der Bindung besitzt eine Höhe von rund 33 kJ/mol.

7.2.2.2 2D-Rotationspotential Polynorbornenoxid

Die Berechnung des zweidimensionalen Rotationspotentials mit Hilfe von Molekularmechanik-Rechnungen liefert die in Abbildung 7.32 dargestellte Potentialenergie-Hyperfläche.

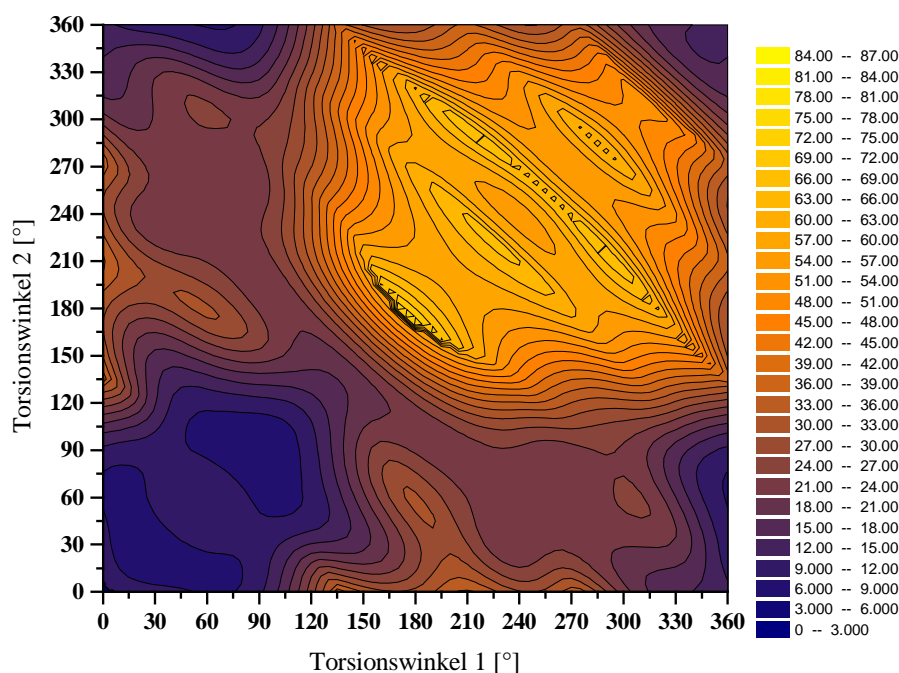


Abb. 7.32: 2D-Rotationspotential von Polynorbornenoxid (PNox)
(Energien in kJ/mol)

Das zweidimensionale Rotationspotential in Abbildung 7.32 zeigt, daß die beiden Bindungen nur schwach gekoppelt sind. Der Potentialverlauf des eindimensionalen Rotationspotentials in Abbildung 7.31 kann mit Hilfe eines geeigneten Schnittes durch die Potentialenergie-Hyperfläche wiedergefunden werden. Durch das zweidimensionale Rotationspotential in Abbildung 7.32 kann ein Minimumspfad so gelegt werden, daß ein Konformationsübergang, der in diesem Fall mit einer vollständigen Rotation verbunden wäre, eine Energie von maximal 15 kJ/mol erfordert.

7.2.2.3 Lokale Kettendynamik 12er-Kette Polynorbornenoxid (PNox)

Bei den Molekulardynamik-Simulationen mit dem Modellsystem aus 12 Norbornenoxid-Monomeren wurde der Torsionswinkel über das Sauerstoffatom hinweg ausgewertet. Die Torsion ist analog zum Norbornensystem über dieselben Kohlenstoffatome definiert, um einen direkten Vergleich mit dem unsubstituierten Polynorbornen zu ermöglichen.

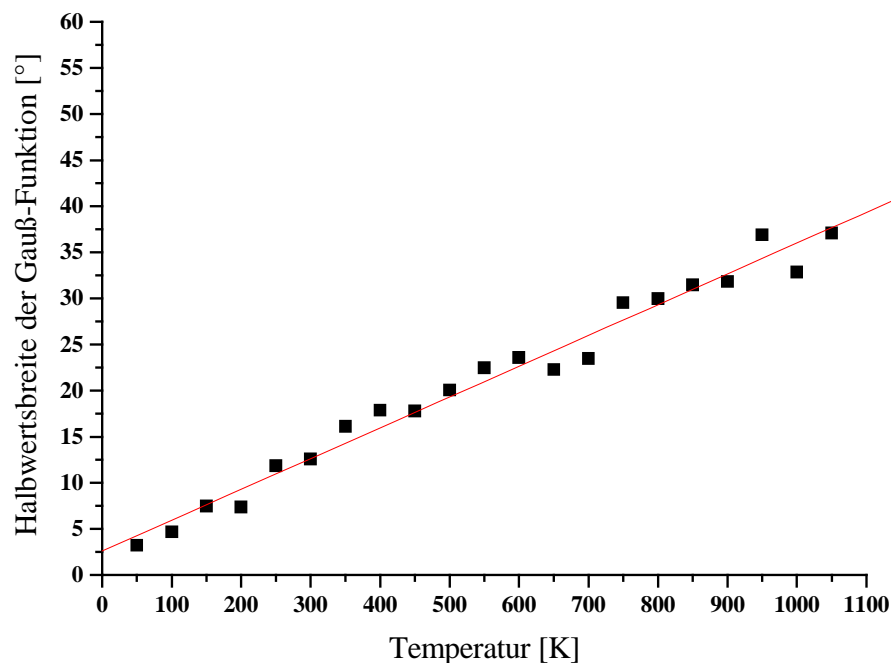


Abb. 7.33: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von PNox

Die in Abbildung 7.33 aufgetragene Regressionsgerade besitzt eine Steigung von $0,033^{\circ}/\text{K} \pm 0,002^{\circ}/\text{K}$ und einen Achsenabschnitt von $2,6^{\circ} \pm 0,73^{\circ}$. Bei diesen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten wurde nur eine Torsion des symmetrischen Modellsystems berücksichtigt.

7.2.2.4 Molekulardynamik-Simulationen an Polynorbornenoxid (PNox)

Zur Durchführung der Molekulardynamik-Simulationen wurde eine Polymerkette aus 100 2,3-cis-exo-verknüpften Norbornenoxid-Monomeren verwendet. Die Partialladungen wurden durch den Gasteiger-Marsili-Ansatz berücksichtigt.

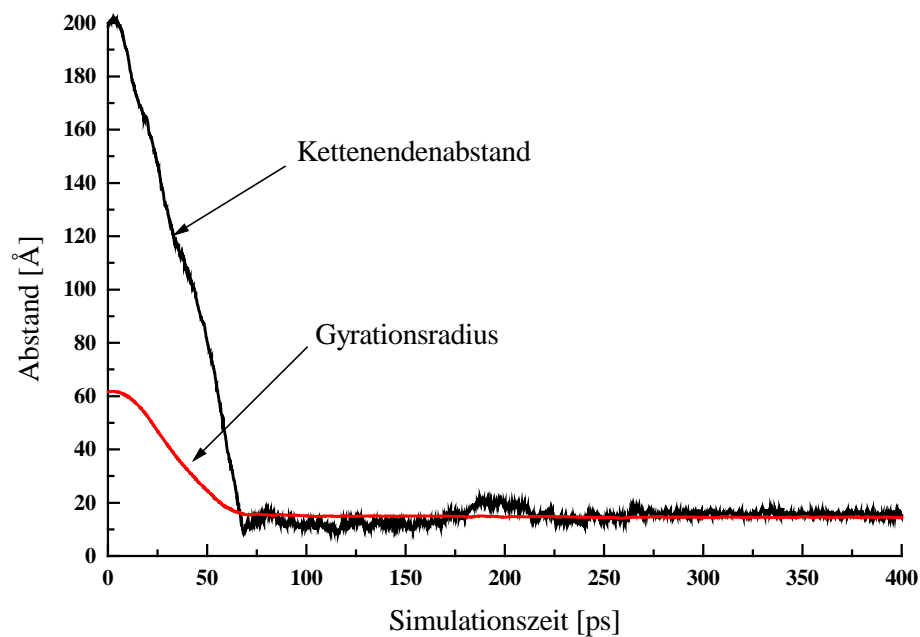


Abb. 7.34: Molekulardynamik-Simulation von Polynorbornenoxid (PNox)

Aus Abbildung 7.34 kann man erkennen, daß die Polymerkette bereits nach 50 ps vollständig kollabiert. Dieses Verhalten wird durch die erhöhte Beweglichkeit des Polymerbackbones hervorgerufen. Ursache für diese Beweglichkeit sind die niedrigen Potentialbarrieren für die Drehung um die beiden Bindungen zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Bicyclen. Die Abnahme des Kettenendenabstandes verläuft während der ersten 70 ps nahezu linear. Danach fluktuiert der Kettenendenabstand sehr schnell um den Mittelwert von 17,7 Å. Nach dem Kollabieren der Polymerkette beträgt der Gyrationsradius 14,7 Å. Das Verhältnis von $\langle R_E^2 \rangle / \langle R_G^2 \rangle$ liefert einen Wert von 1,5.

7.2.2.5 Experimentelle Charakterisierung

Pulverförmige Polynorbornenoxide zeigen bei Röntgenweitwinkel-Untersuchungen als Streudiagramm einen amorphen Halo bei $2\Theta = 15^\circ$. Der in Abbildung 7.35 abgebildete amorphe Halo ist im Gegensatz zu dem Streudiagramm des unsubstituierten Polynorbornens, das zwei amorphe Halos zeigt, deutlich breiter und scheinbar durch einen zweiten Halo überlagert. Durch Tempern des Polynorbornenoxids konnte keine Veränderung des Diffraktogramms erhalten werden.

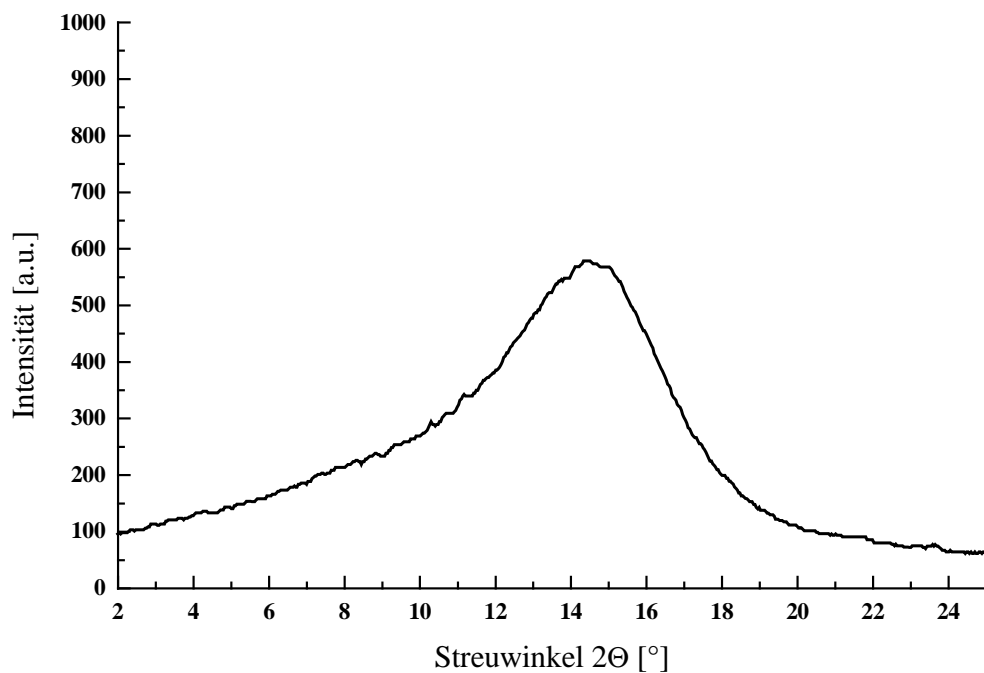


Abb. 7.35: Röntgenweitwinkel-Diffraktogramm von Polynorbornenoxid (PNox)

Bei der Untersuchung des Polynorbornenoxids mit Hilfe der Thermisch-Mechanischen Analyse (TMA) wurde ein Erweichungspunkt von 83°C beobachtet [139]. Die Untersuchung der Glasumwandlung mittels differentialkalorimetrischer Untersuchungen liefert eine Glastemperatur von 81°C . Der Glasübergang des Polynorbornenoxids ist

ähnlich wie beim unsubstituierten Polynorbornen ebenfalls mit einer nur geringen Änderung der Wärmekapazität ΔC_p von 0,23 J/gK verbunden.

Das Verhältnis aus molarem Volumen V_m und Van-der-Waals-Volumen V_w liefert einen Wert von 1,47, was auf eine weniger dichte Packung im Vergleich mit dem Polynorbornen hindeutet.

7.3 Zusammenfassung Kapitel 7

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß das Polynorbornen als Prototyp eines starren Knäuels durch die Einführung lateraler Substituenten bezüglich der Kettensteifigkeit über einen weiten Bereich variiert werden kann.

Die Modifikation durch laterale Substituenten führt zu höheren Potentialbarrieren und zu sehr rauen Potentialenergie-Hyperflächen. Die Polymerketten zeichnen sich durch eine stark eingeschränkte Beweglichkeit aus. Die Durchmusterung der dazugehörigen Konfigurationsräume wird zunehmend erschwert. Im Fall des Polynorbornen-carbonsäuremethylesters ist die Beschreibung der Konformationseigenschaften nur mit Hilfe von Monte Carlo-Methoden möglich, da die Verwendung von Molekulardynamik-Verfahren zu fehlerhaften Ergebnissen führt.

Die Modifikation des Polymerbackbones führt zum Verlust der Kettensteifigkeit, da die zusätzlichen Torsionsfreiheitsgrade zu einer mehr oder weniger starken Aufweitung der Potentialenergie-Hyperflächen führt. Die Einführung eines einzelnen Atoms im Polymerrückgrat, wie am Beispiel des Polynorbornenoxids gezeigt, liefert zwei zusätzliche Torsionsfreiheitsgrade. Die entsprechenden Rotationspotentiale sind weitgehend unabhängig voneinander. Eine analoge Situation zeigt sich im Fall der

Polynorbornenamide, deren Bindungen zwischen dem Bicyclus und den Amidgruppen weitgehend unabhängig voneinander rotieren können. Die Kettensteifigkeit des Polymerbackbones kann also nur durch sterisch anspruchsvolle Gruppierungen erhalten werden, die einen sterischen Anspruch besitzen, der mit dem des Norbornens oder dessen lateral substituierten Derivaten vergleichbar ist.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Konzept starrer und gleichzeitig knäueelförmiger Polymerketten. Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen dienten dem Zweck, die besonderen strukturellen und dynamischen Eigenschaften solcher neuartigen Polymersysteme herauszuarbeiten und die Auswirkung dieser Faktoren auf die makroskopischen Eigenschaften zu überprüfen.

Das Konzept der starren Knäuel basiert auf der Anforderung, daß die Bindungswinkel zwischen den Monomeren ungleich 180° sind und daß die Potentialbarrieren für die Drehung um diese Bindungen sehr hoch sind. Das Auftreten hoher Potentialbarrieren im Rotationspotential von Polymerketten und der damit verbundenen stark eingeschränkten Beweglichkeit wurde von *de Gennes* mit dem Begriff des „Einzelkettenglases“ charakterisiert.

Zur Durchführung der theoretischen Untersuchungen wurden Computersimulationen eingesetzt. Mit Hilfe von quantenmechanischen Verfahren erfolgte die Berechnung geometrischer Eigenschaften einzelner Monomere und die Berechnung der eindimensionalen Rotationspotentiale. Durch die Verwendung von Molekularmechanik-Simulationen konnte der Konfigurationsraum größerer Modellsysteme auf das Vorliegen von Nachbargruppeneffekten und auf die Kopplung benachbarter Rotationspotentiale untersucht werden. Die Durchführung von Molekulardynamik-Simulationen an Modellsystemen unterschiedlicher Größe hat die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung bestimmter mikroskopischer Größen wie z.B. Kettenendenabstand und Gyrationradius, Torsionswinkel, usw. ermöglicht. Zur Untersuchung der Glasumwandlung wurde ein Modellsystem mit periodischen Randbedingungen eingesetzt. Schließlich wurden Untersuchungen zu der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von Norbornen mit Hilfe von Kraftfeld-Methoden durchgeführt.

Die Eigenschaften der starren knäueelförmigen Polymerketten werden charakteristisch durch die hohen Rotationsbarrieren für die Drehung um die Einfachbindung zwischen den Monomeren beeinflusst. Die Untersuchungen zeigten, daß das Rotationspotential des dimeren Norbornans ein globales Minimum besitzt, dessen energetische Lage sich deutlich von den beiden anderen lokalen Minima unterscheidet. Der hohe sterische Anspruch des Norbornans führt zu charakteristischen Nachbargruppeneffekten, die eine sehr rauhe n-dimensionale Potentialenergie-Hyperfläche verursachen. Die Ausbildung diskreter, stark lokalisierter Potentialminima führt zu einigen wenigen, energetisch bevorzugten Konformationen. Konformationsübergänge sind bei starren knäueelförmigen Polymerketten bzw. beim Polynorbornen aufgrund der hohen Rotationsbarrieren auf der n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche nur selten oder gar nicht zu beobachten.

Die Molekulardynamik-Simulationen an Polynorbornen-Einzelketten im Vakuum haben gezeigt, daß die knäueelförmigen Polymerketten nicht kollabieren und die Gestalt der Kettenmoleküle einem engen Gauß-Knäuel entspricht. Die experimentellen Untersuchungen zur Kettenkonformation mit Hilfe von Lichtstreu-Experimenten und der Viskosimetrie zeigten, daß die Kettengestalt weitgehend unabhängig von der Art des verwendeten Lösemittels ist. Hierbei zeigten die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Die dynamischen Eigenschaften des Polynorbornens werden durch die stark eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten geprägt. Die Molekulardynamik-Simulationen an Polynorbornen-Modellsystemen zeigten, daß erst oberhalb von 800 K Konformationsübergänge zu erwarten sind.

Die experimentelle Bestimmung der Glastemperatur mit Hilfe von Röntgenkleinwinkel-Streuung, Differentialkalorimetrie und Dynamisch-Mechanisch-Thermischer Analyse lieferten in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Molekulardynamik-Simulationen eine Glasumwandlung im Bereich von 210°C. Diese Glasumwandlung wird nach den Ergebnissen der Molekulardynamik-Simulationen jedoch nicht durch Konformationsübergänge hervorgerufen, da die kinetische Energie noch nicht

ausreichend ist, um die hohen Potentialbarrieren auf der n-dimensionalen Potentialenergie-Hyperfläche zu überwinden. Diese Relaxation, die mit einer sehr niedrigen Änderung der Wärmekapazität und einem geringen Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einhergeht, verläuft vermutlich nach dem Mechanismus der gekoppelten Librationen. *Moro* et al. haben diesen Mechanismus der gekoppelten Librationen für Relaxationen einer starren Rotorkette postuliert. Die Untersuchung der thermisch-mechanischen Eigenschaften des Polynorbornens zeigten, daß mit dieser Relaxation im Bereich von 210°C keine erhöhte makroskopische Beweglichkeit verbunden ist. Die Vermutung liegt nahe, daß starre Knäuel zwei Glasumwandlungen zeigen, wobei die erste durch gekoppelte Librationen erfolgt und die zweite nach dem herkömmlichen Mechanismus durch Konformationsübergänge. Durch die Annahme zweier Glasumwandlungen starrer Knäuel lassen sich die experimentellen Befunde dieser Arbeit mit den experimentellen Ergebnissen zur Glasumwandlung des Polynorbornens von *W. Kaminsky* et al. und von *B. L. Goddall (B.F. Goodrich)* in Verbindung bringen.

Starre Knäuel zeigen bei der Untersuchung des kondensierten Zustands die typischen Eigenschaften eines amorphen Festkörpers. Die strukturelle Charakterisierung mittels Streuexperimenten liefert zwei amorphe Halos und kein Anzeichen für supermolekulare Strukturen im Röntgenkleinwinkel-Diffraktogramm. Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften führen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß das Polynorbornen durch einen niedrigen Elastizitätsmodul im Bereich von einem GPa und durch eine hohe Sprödhheit geprägt wird. Die mechanischen Eigenschaften des Polynorbornens sind mit denen von flexiblen Polymeren, wie z.B. Polystyrol zu vergleichen.

Die Oberflächenenergie des Polynorbornens ist mit der anderer amorpher Polymere, wie z.B. Polystyrol, vergleichbar. Aufgrund der hohen Packungsdichte und der sehr niedrigen Beweglichkeit der Polymerketten sollten starre knäueelförmige Polymere besondere Barriereeigenschaften besitzen. Theoretische Untersuchungen zur Diffusion von Sauerstoff im Polynorbornen sagen makroskopische Diffusionskonstanten vorher,

die deutlich unterhalb denen von Teflon oder Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) liegen.

Ein weiteres, wesentliches Merkmal der starren Knäuel ist die Tatsache, daß die Kettenkonformation des Polynorbornens bereits während der Polymerisation festgelegt wird. Mit Hilfe von Molekularmechanik-Simulationen konnte gezeigt werden, daß die Anlagerung des neu eintretenden Monomers sowohl durch die Ligandensphäre des Katalysators als auch durch die bereits vorhandene Polymerkette charakteristisch beeinflußt wird. Die Insertion des Norbornens in die Kette kann im Fall des Cp*-Chrom-Katalysators nur in einer bestimmten, aus vermutlich sterischen Gründen, energetisch bevorzugten Orientierung erfolgen. Die auf diese Weise erhaltenen Polynorbornene zeigen in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators unterschiedliche Streudiagramme im Röntgenweitwinkel-Experiment, was unterschiedliche lokale Kettenkonformationen hinweist.

Eine Modifikation der Kettensteifigkeit des Polynorbornens wurde mit verschiedenen Norbornenderivaten realisiert. Bei den Variationsmöglichkeiten lassen sich prinzipiell die Einführung lateraler Substituenten am Norbornen und die Modifikation des Polymerbackbones unterscheiden. Hierbei ist jeweils die Einführung starrer oder flexibler Gruppen möglich, die es erlaubt die Eigenschaften der starren Knäuel über einen weiten Bereich zu variieren. Am Beispiel des Polynorbornencarbonsäuremethylesters und des Polynorbornenimids konnte gezeigt werden, daß laterale Substituenten im Vergleich zum unsubstituierten Polynorbornen zu höheren Potentialbarrieren führen. Gleichzeitig war es möglich, wie z.B. im Fall der Polynorbornenimide die Temperaturabhängigkeit der Kettengestalt zu steuern. Durch Copolymerisation bzw. Modifikation des Polymerbackbones konnten dynamische und strukturelle Eigenschaften über einen großen Bereich eingestellt werden. Hierzu zählten die Modifikation des Polymerbackbones z.B. durch Amidgruppen in den Polynorbornenamiden oder durch Sauerstoffatome im Fall des Polynorbornenoxids. Der Vergleich der beiden Modifikationsmöglichkeiten zeigte, daß die Einführung lateraler Substituenten zum Erhalt der Kettensteifigkeit bzw. zu einer weiteren Erhöhung führt.

Im Gegensatz dazu verursacht die Einführung von Atomen in das Polymerbackbone durch die zusätzlichen Torsionsfreiheitsgrade den Verlust der Kettensteifigkeit.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß starre knäueiförmige Kettenmoleküle realisierbar sind und eine Reihe neuartiger Eigenschaften besitzen.

Literaturhinweise

- [1] P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules"; Hanser Verlag/Gardner Publications Inc. (1988)
- [2] G. Strobl, "The Physics of Polymers", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1996)
- [3] P.-G. de Gennes, J. Prost "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford (1993)
- [4] P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca (1979)
- [5] W.L. Mattice, U.W. Suter; „Conformational properties of large molecules“, J. Wiley & Sons, New York (1994)
- [6] N.A. Neuburger, W.L. Mattice; in „Computersimulations of Polymers“; R.J. Roe (Ed.) Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1991
- [7] M. P. Allen, D. J. Tildesley, „Computer Simulations of Liquids“, Oxford University Press (1987)
- [8] D. Frenkel, B. Smit; "Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications"; Academic Press, San Diego (1996)
- [9] J.M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation", J. Wiley & Sons, New York (1997)
- [10] D.C. Rapaport, "The Art of Molecular Dynamics Simulation", Cambridge University Press (1997)
- [11] A. R. Leach, "Molecular Modelling"; Addison Wesley Longman Ltd., London (1996)
- [12] E. Schrödinger; Ann. Physik. **79** 361 (1926)
- [13] H. Born, J.R. Oppenheimer; Ann. Physik. **84** 457 (1927)
- [14] A. Szabo, N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry"; Mc Graw-Hill, (1989)
- [15] I.N. Levine; "Quantum Chemistry" Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ (1991)
- [16] W. J. Hehre, Radom, von Rague-Schleyer, J. A. Pople; "Ab Initio Molecular Orbital Theory"; J. Wiley & Sons, New York (1986)

- [17] Gaussian 94 Revision C.2, M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, E. S. Replogle, R. Gomperts, L. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople; Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1995)
- [18] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery; *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993)
- [19] J. B. Foresman, A. Frisch, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods" Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1993)
- [20] W. J. Hehre, R.F. Stewart, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969)
- [21] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart; *J. Chem. Phys.*, **52**, 2769 (1970)
- [22] J. S. Binkley, J. A. Pople, J. Hehre; *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969)
- [23] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971)
- [24] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257 (1971)
- [25] P. J. Hay, W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985)
- [26] W. R. Wadt, P. J. Hay; *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985)
- [27] P. J. Hay, W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, **82**, 299 (1985)
- [28] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andselm, Y. Sakai, H. Tatewaki, „Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations“; Elsevier, Amsterdam (1984)
- [29] T. H. Dunning jr., P. J. Hay; Chapter 1 in „Methods of Electronic Structure Theory“; H.F. Shaefer III (Ed.), Plenum Press, New York (1977)
- [30] R. C. Binning jr., L. A. Curtiss; *J. Comput. Chem.*, **11**, 1206 (1990)
- [31] A. J. H. Watchers; *J. Chem. Phys.*, **75**, 1033 (1970)
- [32] A. K. Rappé, T. A. Smedley, W. A. Goddard III; *J. Phys. Chem.*, **85**, 2607 (1981)
- [33] R. G. Parr; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 631 (1983)

- [34] E. Wimmer, in „Density Functional Methods in Chemistry“; (Eds. J. R. Labanowski, J. W. Andzelm); Springer Verlag, Berlin (1991)
- [35] P. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev. B., **136**, 864 (1964)
- [36] W. Kohn, L. J. Sham; Phys. Rev., **140**, A1133 (1965)
- [37] A. D. Becke; Phys. Rev. A., **38**, 3098 (1988)
- [38] J. P. Perdew, Y. Wang; Phys. Rev. B., **45**, 1324 (1992)
- [39] T. Ziegler; Chem. Rev., **91**, 651 (1991)
- [40] P. Pulay; Mol. Phys., **17**, 197 (1969)
- [41] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, D. DeFrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. F. Whiteside, R. F. Hout, W. J. Hehre; Int. Quantum Chem., Symp., **15**, 269 (1981)
- [42] H.B. Schlegel; Adv. Chem. Phys. **67**, 249 (1987)
- [43] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen; Angew. Chem., **102**, 1020 (1990)
- [44] D. Chandler, „Introduction to Modern Statistical Mechanics“, Oxford University Press (1987)
- [45] L. D. Landau, E. M. Lifschitz; „Lehrbuch der Theoretischen Physik“ Band 5, Akademie Verlag Berlin (1987)
- [46] U. Burkert, N. L. Allinger, „Molecular Mechanics“, ACS Monografie 177 (1982)
- [47] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, „Numerical Recipes in C“; Cambridge University Press (1988)
- [48] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi; Science, **220** , 671 (1983)
- [49] Cerius², Version 2.0; Molecular Simulations Inc. (1995)
- [50] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff; J. Am. Chem. Soc., **114**, 10024 (1992)
- [51] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III; J. Phys. Chem., **94**, 8897 (1990)
- [52] J. R. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig, A. T. Hagler; J. Comput. Chem., **15**, 162 (1994)
- [53] L. V. Woodcock; Chem. Phys. Lett., **10**, 257 (1971)

- [54] H. C. Anderson; J. Chem. Phys., **72**, 2384 (1980)
- [55] W. G. Hoover; Phys. Rev., **A31**, 1695 (1985)
- [56] S. Nosé; Mol. Phys., **53**, 255 (1984)
- [57] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, J. R. Haak; J. Chem. Phys., **81**, 3684 (1984)
- [58] D. J. Adams; Quarterly, **10**, 30 (1983)
- [59] P. V. K. Pant, R. M. Boyd; Macromolecules, **25**, 494 (1992)
- [60] L. Greengard, V.I. Roklin; J. Comput. Phys. **73**, 325 (1987)
- [61] H.-Q. Ding, N. Karasawa, W. A. Goddard III; J. Phys. Chem., **97**, 4309 (1992)
- [62] H.-Q. Ding, N. Karasawa, W. A. Goddard III; Chem. Phys. Lett. **196** 6 (1992)
- [63] H.L. Friedman; Mol. Phys. **29** 1533 (1975)
- [64] H. Alper, R. M. Levy; J. Chem. Phys., **99**, 9847 (1993)
- [65] B. Honig, A. Nicholls; Science, **268**, 1144 (1995)
- [66] J. Gasteiger, M. Marsili; Tetrahedron, **36**, 3219 (1980)
- [67] A. K. Rappé, W. A. Goddard III; J. Phys. Chem., **95**, 3358 (1991)
- [68] J.D. Roberts, J. B. Grutzner, M. Jantelat, J. B. Deuce, R. A. Smith; J. Am. Chem. Soc., **92**, 7107 (1970)
- [69] T. F. A. Haselwander; Dissertation Marburg (1996)
- [70] D. W. van Krevelen, „Properties of Polymers“, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [71] M. L. Connolly; Science, **221**, 709 (1983)
- [72] K. Sturm; in „Physik der Polymere“, Vorlesungsmanuskript, 22. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1991)
- [73] K. B. Wiberg, M. A. Murcko; J. Am. Chem. Soc., **110**, 8029 (1988)
- [74] D.A.C. Compton, S. Montero, W.F. Murphy; J. Phys. Chem. **84**, 3587 (1980)
- [75] G. D. Smith, R. C. Jaffe; J. Phys. Chem., **100**, 18718 (1996)
- [76] SYBYL, Tripos Associates, St. Louis, MO, 1991

- [77] K. N. Baker, A. V. Fratini, T. Resch, H. C. Knachel, W. W. Adams, E. P. Socci, B. L. Farmer; *Polymer*, **34**, 1571 (1993)
- [78] G. Tanaka, W. L. Mattice; *Macromolecules*, **28**, 1049 (1995)
- [79] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff; *Macromolecules*, **30**, 5345 (1997)
- [80] K. Binder; „Applications of The Monte Carlo Method in Statistical Physics“, Springer Verlag, Heidelberg (1987)
- [81] D. W: Heermann, „Computer Simulation Methods in Theoretical Physics“ Springer Verlag, Heidelberg (1990)
- [82] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff; *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996)
- [83] M. Doi, S. F. Edwards, „The Theory of Polymer Dynamics“, Clarendon Press, Oxford (1988)
- [84] D. N. Theodorou, U. W. Suter; *Macromolecules* **18**, 1467 (1985)
- [85] G. D. Smith, D. Y. Yoon, W. Zhu, M. D. Ediger; *Macromolecules*, **27**, 5563 (1994)
- [86] R. J. Roe, M. Mondello, H. Furuya, H. J. Yang; *Macromolecules*, **28**, 2807 (1995)
- [87] H. Takeuchi, R. J. Roe; *J. Chem. Phys.*, **94**, 7446 (1991)
- [88] R. H. Boyd, R. H. Gee, J. Han, Y. Jin; *J. Chem. Phys.*, **101**, 788 (1994)
- [89] S. A. Krügel, Diplomarbeit Marburg (1995)
- [90] H. Maletta, in „Physik der Polymere“, Vorlesungsmanuskripte, 22. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1991)
- [91] H. D. Dörfler, „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [92] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, "Makromolekulare Chemie"; Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [93] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, M. Maskos; *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 689 (1997)
- [94] I. Brandrup, E. H. Immergut; „Polymer Handbook“ 3rd Edition, J. Wiley Interscience (1989)

- [95] C. F. Fan, T. Cagin, W. Shi; *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 83 (1997)
- [96] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim (1988)
- [97] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, „Lehrbuch der Theoretischen Physik“ Band 5, Akademie Verlag Berlin (1979)
- [98] U. Buchenau; in „Physik der Polymere“, Vorlesungsmanuskripte, 22. IFF Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1991)
- [99] J. J. Jäckle; *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 171 (1986)
- [100] J. H. Wendorff, E. W. Fischer; *Kolloid-Z. Z. Polym*, **251**, 876, (1973)
- [101] D. Rigby, R. J. Roe; in „Computer Simulation of Polymers“, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991)
- [102] D. Rigby, R. J. Roe; *J. Chem. Phys.*, **87**, 7285 (1987)
- [103] J. Han, R. H. Gee, R. H. Boyd; *Macromolecules*, **27**, 7781 (1994)
- [104] M. L. Dannis; *Mod. Plastics*, **31**, 120 (1954)
- [105] W. Patnode, W. J. Scheiber, *J. Appl. Phys.*, **20**, 502 (1949)
- [106] R. Simha, R.F. Boyer; *J. Chem. Phys.* **37**, 1003 (1962)
- [107] T. G. Fox, P. J. Flory; *J. Polym. Sci.* **14**, 314 (1954)
- [108] T. G. Fox, P. J. Flory; *J. Phys. Chem.* **55**, 221 (1955)
- [109] R. N. Haward; „The Physics of Glassy Polymers“, Applied Science Publishers Ltd, London 1973
- [110] J. Rathje, W. Ruhland; *Colloid Polym. Sci.*, **254**, 358 (1976)
- [111] W. Wiegand, Dissertation Marburg (1977)
- [112] Persönliche Mitteilung B. Goddall, B. F. Goodrich
- [113] Persönliche Mitteilung M. Arndt, Universität Hamburg
- [114] M. P. Stevens, „Polymer Chemistry“, Oxford University Press, New York (1990)
- [115] W. E. Moe, M. D. Ediger; *Macromolecules*, **29**, 5484 (1996)
- [116] I. M. Ward, D. W. Hadley, „Mechanical Properties of solid Polymers“, J. Wiley & Sons, Chichester (1993)

- [117] A. A. Jones, W. H. Stockmayer; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **15**, 847 (1977)
- [118] B. Valeur, J.-P. Jarry, F. Geny, L. Monnerie; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **13**, 667 (1975)
- [119] E. Helfand; J. Polym. Sci., Polym. Symp., **73**, 39 (1985)
- [120] K. Zemke, B. F. Chmelka, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess; Macromolecules, **24**, 6874 (1991)
- [121] D. Schaefer, H. W. Spiess; J. Chem. Phys., **97**, 7944 (1992)
- [122] G. J. Moro, P. L. Nordio; Mol. Phys., **56**, 255 (1985)
- [123] G. J. Moro, P. L. Nordio; Mol. Phys., **57**, 947 (1986)
- [124] A. Ferrarini, G. Moro, P. L. Nordio; Mol. Phys., **63**, 225 (1988)
- [125] G. J. Moro; J. Chem. Phys., **94**, 8577 (1991)
- [126] G. J. Moro; J. Chem. Phys., **97**, 5749 (1992)
- [127] H. D. Noether; J. Polym. Sci. Part C **16**, 725 (1967)
- [128] P. Corradini, P. Ganis; J. Polym. Sci. **43**, 311 (1960)
- [129] H. G. Kilian, K. Bouekes; J. Polym. Sci. **58**, 311 (1962)
- [130] M. Hutnik, F. T. Gentile, P. J. Ludovice, U. W. Suter, A. S. Argon; Macromolecules, **24**, 5962 (1991)
- [131] Y. Li, W. L. Mattice; Macromolecules, **25**, 4942 (1992)
- [132] J. P. Hansen, I. R. McDonald; „Theory of Simple Liquids“, Academic Press, New York (1986)
- [133] D. A. McQuarrie; „Statistical Mechanics“, Harper and Row, New York (1976)
- [134] S. F. Sun; „Physical Chemistry of Macromolecules“, J. Wiley & Sons, New York (1994)
- [135] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, „The Solubility of Non-Electrolytes“, Reinhold, New York (1959)
- [136] H. Lechner, „Einführung in die Kontaktwinkelmessung“, Krüss GmbH Süd
- [137] D. K. Owens, R. C. Wendt; J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1741 (1969)

- [138] H. Kobayashi, M. J. Owen; *Macromolecules*, **23**, 4929 (1990)
- [139] L. Börger; Diplomarbeit Marburg 1997
- [140] D. N. Theodorou, U. W. Suter; *Macromolecules*, **19**, 139 (1986)
- [141] W. Voigt, „Lehrbuch der Kristallphysik“, Teubner, Leipzig (1928)
- [142] G. Schreyer, „Konstruieren mit Kunststoffen“, Carl Hanser, München (1972)
- [143] Prof. Dr. J. Krüger, Universität Saarbrücken, persönliche Mitteilung
- [144] R. H. Boundy, R. F. Boyer, „Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives“, Reinhold Publishing Corp., New York (1952)
- [145] A. M. North, R. A. Pethrick, D. W. Philips; *Polymer*, **18**, 324 (1954)
- [146] H. Oberst; in „Kunststoffe: Struktur, Physikalisches Verhalten und Prüfung“, (Ed. R. Nitsche, K. A. Wolf) Springer Verlag, Berlin (1962)
- [147] L. D. Landau, E. M. Lifschitz; „Lehrbuch der Theoretischen Physik“ Band 7, Akademie Verlag Berlin (1991)
- [148] J. Wendling; Dissertation Marburg (1995)
- [149] S. Trohalaki, A. Kloczkowski, J. E. Mark, D. Rigby, R. J. Roe in „Computer Simulation of Polymers“ (Ed. R. J. Roe), Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1991)
- [150] H. Takeuchi, K. Okazaki; *J. Chem. Phys.*, **92**, 5643 (1990)
- [151] H. Takeuchi; *J. Chem. Phys.*, **93**, 2062 (1990)
- [152] H. Takeuchi, R. J. Roe, J.E. Mark; *J. Chem. Phys.* **93**, 9042 (1990)
- [153] F. Müller-Plathe; *J. Chem. Phys.*, **96**, 3200 (1992)
- [154] F. Müller-Plathe, S. C. Rogers, W. F. van Gunsteren; *Macromolecules*, **25**, 6722 (1992)
- [155] F. Müller-Plathe, S. C. Rogers, W. F. van Gunsteren; *J. Chem. Phys.*, **98**, 9895 (1993)
- [156] J. Han, R. H. Boyd; *Macromolecules*, **27**, 5365 (1994)
- [157] A. S. Michaels, H. J. Bixler; *J. Polym. Sci.*, **50**, 413 (1961)
- [158] R. A. Pasternak, M. V. Christenson, J. Heller; *Macromolecules*, **3**, 366 (1970)

- [159] L. A. Castonguay, A. K. Rappé; J. Am. Chem. Soc., **114**, 5832 (1992)
- [160] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth; Angew. Chem., **107**, 1255 (1995)
- [161] W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **24**, 507 (1985)
- [162] W. Roll, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **29**, 279 (1990)
- [163] P. Corradini, V. Barone, R. Fusco, G. Guerra; Eur. Polym. J., **15**, 1133 (1979)
- [164] K. Ziegler; Angew. Chem., **76**, 545 (1964)
- [165] H. Cherdron; Angew. Makromol. Chem. **223**, 121 (1994)
- [166] M. Arndt, „Grundlagen und Mechanismen der Polymerisation von Cycloolefinen unter Verwendung homogener Ziegler-Natta-Katalysatoren“, Verlag Shaker, Aachen (1994)
- [167] T. Gebauer; Dissertation Marburg (1994)
- [168] V. R. Jensen, K. J. Borge; Organometallics, **16**, 2514 (1997)
- [169] B. J. Thomas, S. K. Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold; J. Am. Chem. Soc., **113**, 893 (1991)
- [170] P. J. Cossee, Catal., **3**, 80 (1964)
- [171] C. Mehler, W. Risse; Macromolecules, **25**, 4226 (1992)
- [172] T. F. A. Haselwander; Dissertation Marburg (1996)
- [173] A. Sen, T.-W. Lai, R. R. Thomas; J. Organomet. Chem. **358**, 567 (1988)
- [174] U. Peucker; Diplomarbeit Marburg (1996)
- [175] U. Peucker; Dissertation in Vorbereitung
- [176] D. K. Remler, P. A. Madden; Mol. Phys., **70**, 921 (1990)
- [177] R. Car, M. Parrinello; Phys. Rev. Lett., **55**, 2471 (1985)
- [178] C. R. Landis, D. M. Root, T. Cleveland in „Reviews in Computational Chemistry“, Vol. 6, (Eds. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, New York (1995)

- [179] B. S. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff; *Acta Polym.* **48**, 385 (1997)
- [180] B. S. Heinz, F. P. Alt, W. Heitz; *Macromol. Rapid Commun.* **19** 251 (1998)
- [181] F. Raubacher; Diplomarbeit Marburg (1997)
- [182] Y. Ishida, K. Yamafuji; *Kolloid-Z.*, **177**, 97 (1961)
- [183] Y. Ishida; *Kolloid-Z.*, **174**, 124 (1960)
- [184] W. Heitz, S. A. Krügel, R. Madan, J. H. Wendorff; *Makromol. Phys. Chem.* eingereicht
- [185] T. A. Orofino, A. Ciferri; *J. Phys. Chem.*, **68**, 3136 (1964)
- [186] J. E. Mark, P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 138 (1964)
- [187] M. Flugel; Diplomarbeit Marburg (1995)
- [188] H.-J. Zimmermann; Dissertation Darmstadt 1987
- [189] M. Flugel; Dissertation in Vorbereitung
- [190] F. A. Carey, R. J. Sundberg, „Organische Chemie“, Verrlag Chemie, Weinheim (1996)

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Tagungen und Publikationen veröffentlicht:

Tagungsbeiträge:

- *Neue Katalysatoren für die Polymerisation von Norbornensystemen bzw. Copolymerisation von Norbornen und Ethen: Computersimulationen und Experimente*
L. Börger, T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, U. Peucker, J. H. Wendorff; 12. Frühjahrs-Workshop Molecular Modeling, Technische Universität Darmstadt, 19.-20. Mai 1998
- *Polynorbornene as a Model Compound for Rigid Random Coils: Simulations and Experiments*
W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff; CCP5/SMTG Spring School 1998, Methods in Computer Simulation, University of Bristol, 24.-31. März 1998
- *Starre Knäuelmoleküle: Computersimulation und Experiment*
W. Heitz, T. F. A. Haselwander, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff; Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Universität Bayreuth, 9.-13. März 1998
- *Starre knäueelförmige Polymere: Computersimulationen und Experimente*
W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff; Höchstleistungsrechnen in der Chemie, Forschungszentrum Jülich, 16.-18. Februar 1998
- *Neue Katalysatoren für die Polymerisation von Norbornen bzw. Copolymerisation von Norbornen und Ethen: Computersimulationen und Experimente*
L. Börger, T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, U. Peucker, J. H. Wendorff, Höchstleistungsrechnen in der Chemie, Forschungszentrum Jülich, 16.-18. Februar 1998

- *Starre Knäuelmoleküle: Simulation und Experiment*
W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff; Makromolekulares Kolloquium Freiburg 1998
- *Homogene Katalyse mit Cr(III)Katalysatoren*
W. Heitz, S. A. Krügel, U. Peucker, J. H. Wendorff; Makromolekulares Kolloquium Freiburg 1998
- *Rotationsbehinderte Polymere: Einzelkettengläser - Computersimulationen und Experimente,*
S. A. Krügel, J. H. Wendorff, 11. Darmstädter Molecular Modelling Workshop, Technische Hochschule Darmstadt, 06.-07. Mai 1997
- *Synthese und Eigenschaften von rotationsbehinderten Polymeren*
T. F. A. Haselwander, B. Heinz, W. Heitz, G. Herth, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, DECHEMA Vortragstagung Frankfurt/Main 1997
- *Konformationsbehinderte Polymere: „Einzelkettengläser,,*
T. F. A. Haselwander, B. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, 1997
- *Structure and Properties of Cycloolefinic Polymers: Simulation and Experiment*
T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, Molecular Modeling of Chemicals and Materials, Molecular Graphics and Modelling Society (MGMS), Universität Amsterdam, 09.-10. September 1996
- *Eigenschaften von Polynorbornenen: Kombination von Computersimulation und Experiment*
T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, Deutsche Physikalische Gesellschaft Frühjahrstagung 1996, Universität Marburg, 18.-20. März 1996

- *Vinylische Polymerisation von Polynorbornenen mit Hilfe eines Pd(II)Katalysators: Experimentelle Charakterisierung und Computersimulationen*
T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, Gesellschaft deutscher Chemiker, Vortragstagung Klassische Polymere im Aufwind, Technische Universität Dresden, 25.-26. März 1996
- *Polycycloolefins: Molecular Structure and Macroscopic Properties*
S. A. Krügel, J. H. Wendorff, EPF (6th European Polymer Federation) Symposium on Polymeric Materials, Aghia Pelaghia, Kreta, 1996
- *Polynorbornenes: A Combination of Computer Simulation and Experiment*
T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff; BIOSYM/MSI International Materials Science Symposium, Cambridge, 1995;

Publikationsliste:

- Polynorbornene: Synthesis, Properties and Simulations
T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff,
Macromol. Chem. Phys. **197**, 3435 (1996)
- Poly(norbornene carboxylic acid ester)s: Synthesis and Properties,
B. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff,
Acta Polymer. **48**, 385 (1997)
- Rotationally Confined Polymers: „Single Chain Glasses“
T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff,
Macromolecules **30**, 5345 (1997)
- Polynorbornene in the condensed state: Simulations on chain conformations and dynamics,
S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff,
Macromol. Chem. Phys. **199** 757 (1998)

- Polynorbornene-imides: Synthesis and Simulations,
W. Heitz, S. A. Krügel, R. Madan, J. H. Wendorff,
Macromol. Chem. Phys. eingereicht

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. H. Wendorff danke ich für die Übernahme des Hauptreferates. Außerdem danke ich ihm für die Betreuung und Förderung sowie für den Freiraum bei der Gestaltung meiner Arbeit und seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. W. Heitz danke ich für die Übernahme des Koreferates und die anregenden Diskussionen zu den Polynorbornenen.

Mein Dank gilt Frank P. Alt, Michael Flugel, Thomas F. A. Haselwander, Beate S. Heinz, Rajni Madan und Uwe Peucker aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. Heitz, ohne deren präparative Tätigkeit diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonderen Dank gilt Florian Raubacher für die intensive Zusammenarbeit und die Diskussionen über Computersimulationen.

Weiterhin danke ich Wyneken Fimmen und Lars Börger für die Zusammenarbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und allen Mitarbeitern des Fachbereichs, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Mutter danke ich für die Unterstützung und Förderung während des Studiums.

Meiner Freundin Meike Schüddemage danke ich besonders für die liebevolle Unterstützung, Geduld und das Verständnis während der letzten Jahre.